

Université de Montréal

**Étude de la dynamique vibrationnelle de pérovskites 2D hybrides  
organiques-inorganiques par spectroscopie Raman**

par  
Vlad Alexandru Dragomir

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

Août, 2018

© Vlad Alexandru Dragomir, 2018.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

**Étude de la dynamique vibrationnelle de pérovskites 2D hybrides  
organiques-inorganiques par spectroscopie Raman**

présenté par:

Vlad Alexandru Dragomir

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Andrea Bianchi,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	codirecteur
Michel Côté,	membre du jury

Mémoire accepté le: .....

## RÉSUMÉ

Ce mémoire traite de l'étude de la dynamique vibrationnelle de deux pérovskites hybrides composés d'une couche inorganique séparée par des chaînes organiques (2D) en utilisant des mesures de spectroscopie Raman. Leur structure 2D étant composée de plans inorganiques séparés par des cations organiques, cela impose une dimensionnalité réduite qui favorise un confinement quantique et diélectrique. Dans ce travail de recherche, les deux pérovskites hybrides étudiés sont : le  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$  ainsi que le  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$ , communément appelés  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  et  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . La principale différence réside dans leur partie organique qui contient des cations alkyles linéaires  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2=(\text{NBT})_2$  pour le premier pérovskite tandis que le second contient des empilements phenyl  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2=(\text{PEA})_2$ . Les mesures Raman à basse température ont révélé cinq modes inorganiques et six modes organiques pour le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  ainsi qu'un mode inorganique et trois modes organiques pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . De plus, la comparaison des mesures Raman en fonction de la température pour les deux pérovskites révèle des différences pour tous les pics vibrationnels dans le désordre dynamique de ces échantillons, suggérant que les cations organiques ont une grande influence sur la réorganisation dans leur maille élémentaire. Ces comportements pourraient aussi être comparés avec des mesures d'absorption, de photoluminescence et de conductivité en fonction de la température. Les résultats illustrent l'importance et le rôle des cations organiques dans les pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques.

**Mots clés:** Pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques, Spectroscopie Raman, Désordre dynamique,  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ ,  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , Alkyles, Phenyl.

## ABSTRACT

In this work, we investigate the vibrational spectrum of two distinct two-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites by means of non-resonant Raman spectroscopy. Their particular 2D structure is composed of inorganic lead-iodide layers separated by organic cations, which induces a quantum and dielectric confinement. Two different perovskites are investigated in this work. The first one is  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$  which stands for  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and the second one is  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$ , also named  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . These two derivatives were carefully selected in order to probe the effects of their organic cation on the lattice dynamics. The organic cation in  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  is composed of a linear alkyl group  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2=(\text{NBT})_2$  whereas the one in  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  contains a phenyl-substituted ammonium  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2=(\text{PEA})_2$  derivative. Low-temperature Raman measurements revealed five main inorganic modes and six organic modes for  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , as well as one inorganic mode and three organic modes for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . In addition, temperature dependent Raman spectra of these two materials revealed several differences in the dynamic disorder as the organic cation seems to have an important role, especially for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . These results highlight the importance of the organic cation in lattice reorganization and dynamic disorder for 2D hybrid organic-inorganic perovskites.

**Keywords :** 2D hybrid organic-inorganic perovskites, Raman spectroscopy, Dynamic disorder,  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ ,  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , Alkyl, Phenyl.



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iv</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>v</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>ix</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b>	<b>xii</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b>	<b>xv</b>
<b>DÉDICACE</b>	<b>xviii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>xix</b>
<b>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 2 : LES PÉROVSKITES</b>	<b>4</b>
2.1 Les différents types de pérovskites	5
2.1.1 Étude de la structure $ABX_3$	7
2.1.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt	8
2.2 Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques	11
2.2.1 Les pérovskites en couches	11
2.2.2 Propriétés et applications des pérovskites hybrides organiques-inorganiques	14
2.2.3 Les cations organiques dans les pérovskites hybrides	21
2.2.4 Désordre dynamique	24

2.2.5	Particularités des échantillons de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ et $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . . .	25
-------	---	----

### **CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET CROISSANCE DES ÉCHANTILLONS DE PÉROVSKITES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES 28**

3.1	Synthèse en solution des monocristaux de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	28
3.1.1	Nettoyage du matériel pour la synthèse des monocristaux . . . .	29
3.1.2	Mélange des produits pour la synthèse des monocristaux . . . .	30
3.2	Préparation des couches minces de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	32
3.2.1	Nettoyage du matériel pour la préparation des couches minces .	33
3.2.2	Mélange des produits pour les couches minces . . . . .	34
3.2.3	Dépôt des couches minces . . . . .	34
3.3	Structure des monocristaux de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	36
3.4	Absorption . . . . .	37

### **CHAPITRE 4 : THÉORIE ET CONCEPTS PHYSIQUES . . . . . 40**

4.1	Spectroscopie Raman . . . . .	40
4.1.1	Processus physique . . . . .	40
4.1.2	Théorie de la diffusion Raman . . . . .	41
4.2	Règles de sélection et couplage électron-phonon . . . . .	49
4.3	Propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides . . . . .	52
4.3.1	Le modèle d'Elliot . . . . .	54
4.3.2	Formalisme de Fröhlich . . . . .	58

### **CHAPITRE 5 : MONTAGE ET MANIPULATIONS . . . . . 60**

5.1	Matériel utilisé pour les mesures Raman . . . . .	60
5.1.1	Laser Matisse . . . . .	60
5.1.2	Spectromètre double U1000 Jobin-Yvon . . . . .	61
5.1.3	Transfert des échantillons dans le cryostat . . . . .	63
5.2	Schéma du montage . . . . .	64
5.3	Préparation et acquisition de spectre . . . . .	66
5.4	Mesures de spectroscopie Raman . . . . .	67

**CHAPITRE 6 :    ARTICLE 1 : STABLE BIEXCITONS IN TWO-DIMENSIONAL  
METAL-HALIDE PEROVSKITES WITH STRONG DYNAMIC LATTICE DISORDER . . . . . 68**

6.1	Abstract . . . . .	70
6.2	Introduction . . . . .	71
6.3	Results . . . . .	73
6.4	Discussion . . . . .	86
6.5	Conclusions and Outlook . . . . .	87
6.6	Supplementary information . . . . .	92
6.6.1	Structural characterization . . . . .	92
6.6.2	Linear absorption . . . . .	94
6.6.3	Rephasing and non-rephasing 1Q spectra . . . . .	99
6.6.4	Dynamics . . . . .	103
6.6.5	Pulse Characterisation and compression . . . . .	103
6.6.6	COLBERT . . . . .	105

**CHAPITRE 7 :    ARTICLE 2 : THE DEPENDENCE OF LATTICE MOTION  
ON ORGANIC CATION SUBSTITUTION IN TWO-DIMENSIONAL  
HYBRID LEAD-HALIDE PEROVSKITES . . . . . 106**

7.1	Abstract . . . . .	107
7.2	Introduction . . . . .	107
7.3	Results . . . . .	110
7.4	Discussion . . . . .	114
7.5	Experimental methods . . . . .	117
7.5.1	Sample preparation . . . . .	117
7.5.2	Raman measurements . . . . .	117
7.5.3	Density functional theory calculations . . . . .	118

**CHAPITRE 8 :    CONCLUSIONS . . . . . 119**

**BIBLIOGRAPHIE . . . . . 122**

## LISTE DES TABLEAUX

2.I	Cristaux avec une structure pérovskite idéale [64] . . . . .	9
3.I	Paramètres de maille des échantillons monocristallins du pérovskite 2D (NBT) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . . . . .	37
5.I	Spécifications du fabricant pour le laser utilisé . . . . .	60
7.I	Assignment of Raman modes for (NBT) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . . . . .	112
7.II	Assignment of Raman modes for (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . . . . .	112

## LISTE DES FIGURES

2.1	Structure pérovskite idéale . . . . .	4
2.2	Classification des pérovskites . . . . .	6
2.3	Structure $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	8
2.4	Axes cristallins de la structure $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	9
2.5	Pérovskites en couche de 2D à 3D . . . . .	12
2.6	Structure pérovskite . . . . .	13
2.7	Absorption en fonction de la température d'un échantillon de couches minces polycristallines de pérovskites 2D. . . . .	15
2.8	Spectres d'absorption à très basse température sous l'effet d'un champ magnétique. . . . .	17
2.9	Efficacité de conversion d'énergie de pérovskites hybrides . . . . .	19
2.10	Réseau de Bragg pour un laser DFB à base d'un pérovskite hybride	20
2.11	Émission d'une cavité laser pérovskite DFB . . . . .	20
2.12	Structure de bande d'un cristal de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . . . . .	22
2.13	Schéma d'une scission Rashba dans la bande de conduction . . . . .	23
2.14	Distortion de pérovskites organiques-inorganiques . . . . .	26
3.1	Monocristaux de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ synthétisés . . . . .	31
3.2	Mesures au microscope électronique d'un échantillon de pérovskite 2D . . . . .	32
3.3	Couches minces de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	35
3.4	Structure du pérovskite $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ selon les axes cristallins . . . . .	36
3.5	Absorption sur les couches minces de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	38
4.1	Processus de diffusion Raman . . . . .	41
4.2	Spectres optiques du pérovskite hybride 2D $\text{PEA}_2\text{PbI}_4$ . . . . .	54
4.3	Spectre excitonique du pérovskite 2D $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . . . . .	55
5.1	Décalage Raman mesurable en fonction des fentes . . . . .	62

5.2	Schéma du montage de spectroscopie Raman . . . . .	65
5.3	Spectre Raman d'un échantillon de soufre . . . . .	66
6.1	The relationship between optical and structural properties of (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>	74
6.2	Schematic representation of the two-dimensional coherent spectroscopy experiment implemented in this work. . . . .	78
6.3	Total-correlation 2D coherent excitation measurements of (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . 1Q total correlation spectra of (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> monolayer 2D perovskite .	81
6.4	Two-quantum nonrephasing 2D coherent excitation measurements of (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . . . . .	84
6.5	X-ray diffraction pattern of (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> crystals before grinding and corresponding Pawley fit : experimental (blue) and calculated (red) diffraction pattern. The grey line is the difference between the observed and experimental pattern, while the blue marks indicate the reflections expected for the corresponding perovskite phase	92
6.6	Pawley fit of WAXS signal measured on (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> powders from ground crystals and at (A) 298 K and (B) 83 K. (C) Pawley fit of the signal from the thin film. The film is strongly oriented towards the 200 direction. . . . .	93
6.7	(A) Powder XRD spectra at different temperatures. (B) Comparison between the spectra at 298 K and 83 K . . . . .	94
6.8	Absorption spectra of the sample taken at different temperatures .	94
6.9	Absorption spectra of the sample taken at different temperatures .	95
6.10	Absorption peak versus structural parameters from XRD - Temperature dependence . . . . .	96
6.11	Absorption peak versus Raman modes - Temperature dependence	97
6.12	Temperature dependence of the FWHM of R1, R2 and R3 peaks of the Raman spectra . . . . .	98
6.13	PL - Temperature dependence . . . . .	99

6.14	Real part of rephasing and non-rephasing spectra for the corresponding 1Q spectra shown in this letter. . . . .	101
6.15	Imaginary part of rephasing and non-rephasing spectra for the corresponding 1Q spectra shown in this letter. . . . .	102
6.16	Evolution with population time of the ratio of the diagonal features in total correlation spectra at low (blue squares) and room temperature (red squares). The chosen spectral position along the diagonal differs to accomodate redshift of the absorption spectra at low temperature. . . . .	103
6.17	(a) Spectral integration of the FROG trace presented in (b) for the local oscillator beam after compression . . . . .	104
6.18	A schematic of our home built multidimensional spectrometer . .	105
7.1	Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIP's) . . . . .	108
7.2	Raman Stokes spectra of (NBT) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> and (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> . . . . .	110
7.3	Peak energy and full width at half maximum (FWHM) as a function of temperature for the main modes of (NBT) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub> at 15 K . .	114
I.1	Figures polaires test . . . . .	xxi
I.2	Raman polarisé . . . . .	xxii
II.1	Photoluminescence (PL) en fonction de la température . . . . .	xxiv

## **LISTE DES ANNEXES**

<b>Annexe I :</b>	<b>Mesures Raman en fonction de la polarisation . . . . .</b>	<b>xx</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Mesures de photoluminescence en fonction de la température . . . . .</b>	<b>xxiv</b>



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

CCD	Charged coupled device
DFT	Density functional theory
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
F.E.T.	Transistors par effet de champ
FWHM	Largeur à mi-hauteur (full width at half maximum)
HI	Acide iodhydrique
HOIP	Hybrid organic-inorganic perovskites
IPA	Alcool isopropylique
Laser	Light amplification by stimulated emission of radiation
NBT	n-Butylammonium
PEA	Phenylethylammonium
PL	Photoluminescence
RPM	Tours par minute
RT	Température pièce
SEM	Microscope à balayage électronique
Ti : Sapphire	Titane-saphir
WAXS	Wide-angle X-ray scattering
XRD	Diffraction de rayons X
LED	Diode électroluminescente
FTO	Verre composé d'oxyde d'étain dopé au fluor
DFB	Laser à rétroaction répartie
VB	Bande de valence

CB	Bande de conduction
DOS	Densité d'états électronique
PL	Photoluminescence

## LISTE DES SIGLES

$a, b, c$	Axes cristallins/paramètres de maille
$q_a, q_b, q_x$	Charges des atomes de la structure $ABX_3$
$r_a, r_b, r_c$	Rayon des atomes de la structure $ABX_3$
$n$	Paramètre $n$ représentant le nombre de plans inorganiques
$\tilde{\nu}', \tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}_M$	Nombre d'onde total, nombre d'onde de la lumière monochromatique incidente et nombre d'onde de la diffusion Raman
$\Delta\nu$	Décalage Raman
$E$	Champ électrique
$E_0$	Amplitude du champ électrique/de l'oscillation
$\nu_0$	Fréquence de la lumière incidente
$t$	Temps
$\mu$	Moment dipolaire
$p$	Polarisabilité de la molécule
$q_k, q_k^0$	Déplacement d'un atome, amplitude du déplacement d'un atome
$\nu_m$	Fréquence de la vibration de la molécule
$\varepsilon_\nu, \varepsilon'_\nu$	Énergie vibrationnelle avant et après une transition
$\varepsilon$	Énergie (variable)
$\nu$	Nombre quantique vibrationnel
$N_\nu, N'_\nu$	Nombre de molécules avant et après une transition
$k$	Constante de Boltzmann
$T$	Température
$h, \hbar$	Constante de Planck, et constante de Planck modifiée
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	Niveaux d'énergie 1 et 2
$\rho(\nu)$	Densité radiative
$N_1, N_2$	Nombre de molécules dans le niveau 1 et 2
$B_{12}, B_{21}$	Probabilité de transition de passer du niveau 1 au niveau 2, et du niveau 2 au niveau 1
$g_1, g_2$	Niveaux de dégénérescence de l'état 1 et 2

$\beta_i$	Variable de l'équation fonctionnelle
$I_{Stokes}, I_{anti-Stokes}$	Intensité Stokes et anti-Stokes
$E_G$	Bande d'énergie interdite (band gap)
$E_B$	Énergie de liaison de l'exciton (exciton binding energy)
$E_{B,3D}, E_{B,2D}, E_{B,1D}$	Énergie de liaison d'un exciton dans un matériau 3D, 2D et 1D
$d$	Dimensionnalité du système
$m_{ex}$	Masse réduite d'un exciton
$m_0$	Masse des électrons libres
$m_e, m_h$	Masse de l'électron et du trou
$R_H$	Constante de Rydberg
$\mathcal{H}_{ep}$	Hamiltonien d'interaction du couplage électron-phonon
$V_q$	Coefficient de couplage électron-phonon
$S_q$	Coordonnée de mouvement vibrationnel
$\psi_n(q)$	Fonction d'onde d'un mode normal $q$
$N$	Constante de normalisation du couplage électron-phonon
$\omega$	Fréquence
$q$	Paramètre utilisé pour décrire un phonon
$H_n$	Polynômes d'Hermite
$\Psi$	Fonction d'onde totale du système
$n_q$	Nombre d'occupation des phonons
$b_q^\dagger, b_q$	Opérateur de création et d'annihilation
$w, w^{abs}, w^{em}$	Probabilité de transition, probabilité de transition pour l'absorption d'un phonon et probabilité de transition pour l'émission d'un phonon
$\rho_f$	Densité d'états finale
$M$	Masse
$V$	Volume
$\epsilon_a, \epsilon_b$	Constante diélectrique du milieu a et du milieu b
$\alpha, \alpha_{exc}, \alpha_{cont}$	Coefficient d'absorption, coefficient d'absorption des transitions excitoniques discrètes et des charges libres dans le continuum

$\Gamma_c, \Gamma_{ex}$	Paramètres d'élargissement des charges libres et des transitions excitoniques
$X_1, X_2, X_3, X_4$	Intensité relative des quatre transitions excitoniques du spectre d'absorption du pérovskite 2D (PEA) <sub>2</sub> PbI <sub>4</sub>
$\omega_{LO}$	Fréquence du phonon optique longitudinal
$\epsilon_s$	Constante diélectrique statique

À mon amour, ma famille et mes amis.

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de recherche, Carlos Silva et Sjoerd Roorda, qui m'ont permis de faire un travail consistant, qui m'ont beaucoup aidé durant mon parcours et qui m'ont toujours guidé vers mon but. Merci pour toutes les opportunités qui m'ont permis d'en arriver là. Je tiens aussi à remercier Colin Brousseau ainsi que Stéphanie Neutzer pour leur aide précieuse durant mes expériences. Ajay Ram Srimath Kandada, merci énormément pour tous tes conseils sur les pérovskites et d'avoir répondu à mes nombreuses questions. Merci énormément à Frida Bruitron pour son expertise et son aide durant la synthèse des échantillons.

Un énorme merci à mes amis Simon Daneau, Jeremi Dudemaine, Amanda Narayanan et Massimiliano Comin qui étaient toujours là pour me soutenir, me faire rire, et me supporter dans les moments difficiles. Les moments qu'on a partagé sont irremplaçables, dont les fameux « café-clope », merci à vous.

Mylène Bulon, ma douce, merci de m'avoir soutenu et d'avoir pris soin de moi, tu m'as énormément aidé, tu es toujours resté à mes côtés, ce ne serait pas pareil sans toi. Merci d'être là pour moi. Je sais que je peux toujours compter sur toi.

Je tiens également à remercier mes parents, sans qui je n'y serai pas arriver, et qui m'ont toujours épauler et m'ont soutenu dans tout ce que je fais, je vous remercie du fond du coeur.

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

Les semi-conducteurs sont devenus aujourd'hui une classe de matériaux ayant une multitude de propriétés et d'applications. Leur évolution et leur compréhension au cours du dernier siècle ont propulsé le développement de nouvelles technologies, maintenant essentielles au fonctionnement de notre société, tel que l'arrivée des transistors qui marqua un pas en avant pour la technologie de l'information. Aujourd'hui, pratiquement tous les appareils électroniques sont composés de semi-conducteurs. Le développement industriel évoluant rapidement, le besoin d'appareils et de machines en tous genres plus performants est bien réel ce qui, par la même occasion, augmente considérablement la demande de ressources énergétiques pour les fournir. Ainsi, cela pousse la recherche de nouveaux matériaux moins coûteux en ressources mais toujours plus efficaces. Parmi ces matériaux, une famille a particulièrement attiré l'attention de la communauté scientifique au cours des dernières décennies. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques tiennent beaucoup de promesses. En effet, ces matériaux d'actualité sont étudiés par de nombreux groupes de recherche puisque grâce à leurs nombreuses propriétés optiques, excitoniques et magnétiques, ils pourraient servir à développer des dispositifs plus efficaces dans un avenir proche. Cependant, sachant qu'il y a beaucoup de types de pérovskites, et que leur composition chimique et maille élémentaire varient considérablement, il y a encore beaucoup à faire pour les maîtriser. Les applications potentielles sont nombreuses : de nouveaux panneaux solaires plus efficaces jusqu'à une nouvelle génération de transistors, en passant par des nouveaux lasers. Ainsi, comprendre les mécanismes qui régissent ces pérovskites est très important dans leur développement. Cependant, dans ce travail de recherche, une sous-classe de pérovskites est principalement étudiée : les pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques. Leur particularité réside dans leur structure composée de plans inorganiques d'octaèdres séparés par une partie organique qui modifie la dimensionalité de leur maille élémentaire, d'où leur appellation 2D. Ces étages alternés organiques-inorganiques ont une constante



diélectrique différente ce qui induit un confinement quantique et diélectrique. Cette sous-classe de pérovskites très particulière a une grande versatilité puisqu'elle permet de nombreuses combinaisons différentes de sa partie organique et inorganique, changeant aussi sa structure et ses propriétés. La modification de leur structure et de leur composition chimique permet le contrôle de nombreuses propriétés, tel que l'énergie de liaison des excitons, la bande d'énergie interdite (band gap) ou encore leur comportement diélectrique. Ainsi, étudier le rôle de la partie organique et inorganique est essentielle au développement de nouveaux pérovskites qui seraient plus efficaces que ce qui existe aujourd'hui dans certains dispositifs, tel que des panneaux solaires ou encore des lasers. En ce sens, ce mémoire traite de la dynamique vibrationnelle par spectroscopie Raman de deux pérovskites composés d'une couche inorganique séparée par des chaînes organiques (2D) : le  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$  communément appelé  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  composé de n-Butylammonium et de  $\text{PbI}_4$  ainsi que le  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$  appelé  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  composé de Phenylethylammonium et de  $\text{PbI}_4$ . Afin de mieux comprendre le rôle de leur partie organique dans la modification de leur propriétés semi-conductrices, la question qui se pose ici est donc : comment est-ce que le désordre dynamique et la substitution du cation organique de ces deux pérovskites influencent-ils les propriétés excitoniques dans cette classe de matériaux ?

Dans le but de répondre à cette question, ce mémoire comporte plusieurs chapitres afin de comprendre le projet de recherche et exposer les résultats. Ainsi, le chapitre 1 faisant office d'introduction, le chapitre 2 introduit les pérovskites avec leur structure, les différents types existants et leurs propriétés afin de bien comprendre le type de matériaux étudié dans cette recherche. Le chapitre 3 explique les étapes de conception de tels échantillons. Ensuite, le chapitre 4 parle de la théorie derrière la diffusion Raman dans le but de comprendre les mesures qui sont effectuées. Par la suite, le chapitre 5 illustre le montage et les manipulations nécessaires pour réaliser les mesures. Les résultats sont exposés sous forme de deux articles aux chapitres 6 et 7. Le premier article soulève l'importance du désordre dynamique et étudie les propriétés excitoniques des échantillons de  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  tandis que le second article apporte une comparaison entre

les échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  et  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  dans le but de mieux comprendre les mécanismes vibrationnels et le rôle du cation organique. Finalement, ce travail se termine par une conclusion qui rappelle les résultats principaux et expose les possibilités pour de futures recherches.

## CHAPITRE 2

### LES PÉROVSKITES

Les pérovskites sont une grande famille de matériaux composés de plusieurs sous-classes. En effet, le terme général pérovskite fait surtout référence à sa structure composée d'octaèdres. La structure chimique de ces composés provient du fameux minéral  $\text{CaTiO}_3$  découvert en 1839 par le minéralogiste Gustave Rose. Le composé fut nommé pérovskite selon le minéralogiste russe Count Lev Aleksevich von Petrovski. Ainsi, la formule générale pérovskite connue aujourd'hui à la forme  $\text{ABX}_3$ , où A, B et X représentent la position des atomes tel qu'illustré à la figure 2.1 [14, 99].

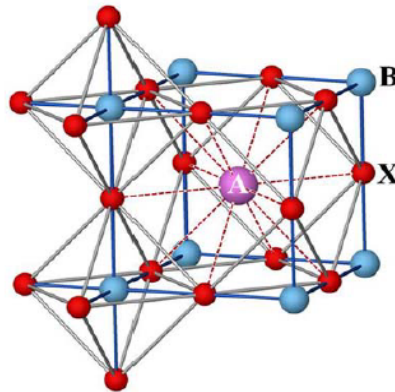


FIGURE 2.1 Structure idéale  $\text{ABX}_3$ . La structure est composée d'un cation A plus grand que le cation B. X est un anion. La structure est tirée de l'article de H. Mitchell & al. [67].

Généralement, X est un oxygène, un halogène ou un autre ion. La structure présentée à la figure 2.1 est composée d'octaèdres qui forment une maille élémentaire cubique sans distorsions. Le cation A est entouré de 12 anions et les cations B sont entourés de 6 anions. Il s'agit de la structure pérovskite idéale puisque ce composé forme des octaèdres parfaits avec une maille cubique, communément nommé un «aristotype». Il est important de mentionner que lorsqu'on parle de structure idéale, on se réfère uniquement à la symétrie de la structure. Après cette découverte, la recherche sur les pérovskites pris

de l'ampleur durant les années 1920 avec l'arrivée du premier brevet aux États-Unis par Victor Moritz Goldschmidt concernant l'étude de la molécule de  $\text{CaTiO}_3$ . Ainsi, l'étude de cette structure devint de plus en plus intéressante au niveau de la recherche en physique et en chimie. Plusieurs composés pérovskites semblables furent développés peu de temps après. Un des plus notables, développé dans les années 50, est le composé  $\text{BaTiO}_3$ . En effet, il fut étudié notamment à cause de contrats militaires et du milieu industriel qui avait besoin de développer des produits ferroélectriques [14]. Par exemple, il fut utilisé pour faire des condensateurs. Ainsi, le  $\text{BaTiO}_3$  a marqué un pas en avant pour cette classe de cristaux puisque c'est lui qui a motivé la recherche et la compréhension de la structure et des propriétés physiques de la molécule à cause de ses nombreuses applications. Étonnement, un article publié en 1987 par Knittle et Jeanloz [53] montre que le pérovskite silicate  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  serait en fait la principale molécule qui se trouve dans le manteau inférieur de la Terre. En effet, cette molécule serait capable d'exister à des pressions énormes et équivalentes à celles présentes dans le manteau de la Terre. Ainsi, ce composé devint un des plus étudiés dans l'histoire des pérovskites. Rapidement, beaucoup d'autres composés ont fait leur apparition avec la même structure en changeant les atomes A, B et X. La structure pérovskite devenait de plus en plus comprise et la communauté scientifique se pencha sur les propriétés physiques et les applications possibles. Toutes ces recherches ont mené à de nouvelles sous-classes de pérovskites. Ainsi, beaucoup de nouveaux pérovskites ont émergé avec des variations de la structure idéale connue dans le but d'aller plus loin dans leur développement et de découvrir de nouvelles propriétés.

## 2.1 Les différents types de pérovskites

Tel que mentionné précédemment, il y a énormément de pérovskites différents qui découlent de la structure de base  $\text{ABX}_3$ . Chaque classe a des propriétés particulières, mais la majorité de cet ouvrage ne traitera que d'une sous-classe spécifique. En effet, les pérovskites étudiés dans ce travail de recherche sont distinguables par leur composition hybride et leurs distorsions. Cela fait en sorte que l'octaèdre n'est plus parfait et la structure n'est plus idéale, modifiant sa maille élémentaire. On parlera de ces composés un

peu plus loin dans le chapitre 2. La figure 2.2 est un sommaire des principaux types de pérovskites connus.

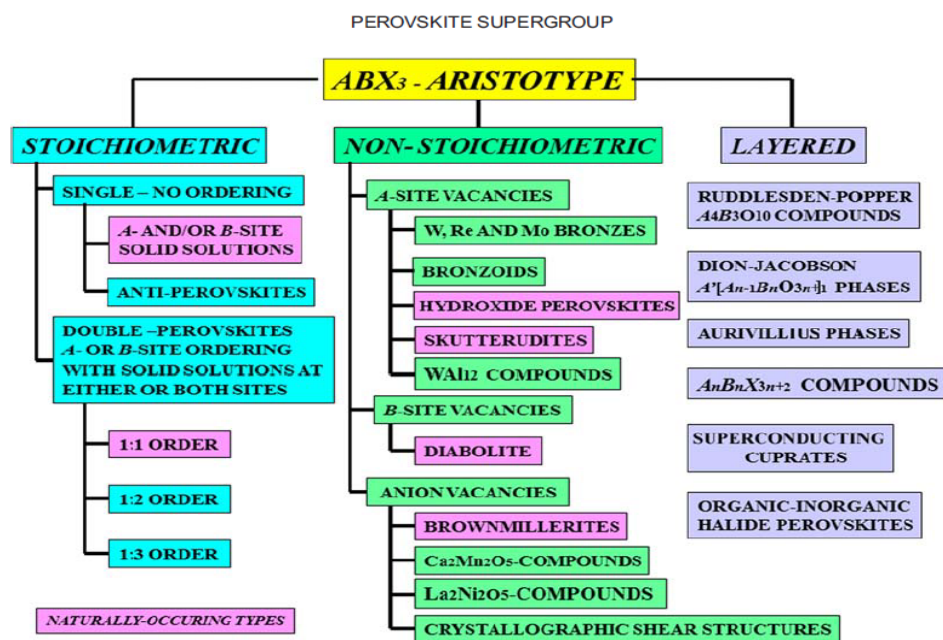


FIGURE 2.2 Classification des pérovskites. Il y a trois groupes principaux qui sont dérivés de la structure de base  $ABX_3$  : les composés stoechiométriques, non-stoechiométriques et en couches. La classification des cristaux est tirée de l'article de H. Mitchell & al. [67].

La classe stoechiométrique représente les pérovskites dont leur composition chimique est construite à partir de proportions avec des nombres entiers d'atomes tandis que celle non-stoechiométrique représente ceux qui ne peuvent pas être décrits par des nombres entiers. La troisième classe représente des pérovskites qui ont des étages d'octaèdres. En d'autres termes, leur structure est construite couche par couche. Dans ce travail, on parlera davantage des pérovskites de la troisième classe. Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont donc une sous-classe des pérovskites en couches.

### 2.1.1 Étude de la structure $ABX_3$

Pour bien comprendre les échantillons étudiés dans cet ouvrage, il est important d'avoir une bonne idée de la structure pérovskite idéale  $ABX_3$ . En revenant à la figure 2.1, il a été mentionné que cette structure idéale a une phase cubique. Dans ce cas, la structure étant électriquement neutre, on peut écrire que :

$$q_a + q_b = -3q_x, \quad (2.1)$$

où  $q_a$ ,  $q_b$  et  $q_x$  représentent les charges avec A et B étant des cations et X un anion.

Il y a plusieurs pérovskites qui ont cette structure et obéissent à cette équation. Les combinaisons les plus évidentes sont [99] :

$$q_X = -1; \Rightarrow q_A = 1, q_B = 2; \Rightarrow KNiF_3,$$

$$q_X = -2; \begin{cases} q_A = 1, q_B = 5; \Rightarrow NaNbO_3 \\ q_A = 2, q_B = 4; \Rightarrow CaTiO_3 \\ q_A = 3, q_B = 3; \Rightarrow LaAlO_3, \end{cases} \quad (2.2)$$

$$q_X = -3; \Rightarrow q_A = 4, q_B = 5; \Rightarrow ThTaN_3.$$

Ainsi, il est possible d'obtenir beaucoup de pérovskites avec cette structure neutre tant que le paramètre  $q_X$  est respecté. Dans le but d'identifier une structure idéale à des fins de comparaison, il faut se baser sur le modèle d'un composé bien connu. Le  $SrTiO_3$ , illustré à la figure 2.3, est un exemple courant de pérovskite idéal lorsqu'il est maintenu à température pièce (RT).

La maille élémentaire du  $SrTiO_3$  est construite de telle manière que l'ion de  $Ti^{4+}$  se trouve au centre du cube entouré de l'octaèdre formé par les ions de  $O^{2-}$ . Les ions de  $Sr^{2+}$  se trouvent sur les côtés, tel qu'illustré à la figure 2.3 (a). Les figures 2.3 (b), (c), (d) et (e) permettent d'avoir une meilleure idée en 3D de la structure en fonction des

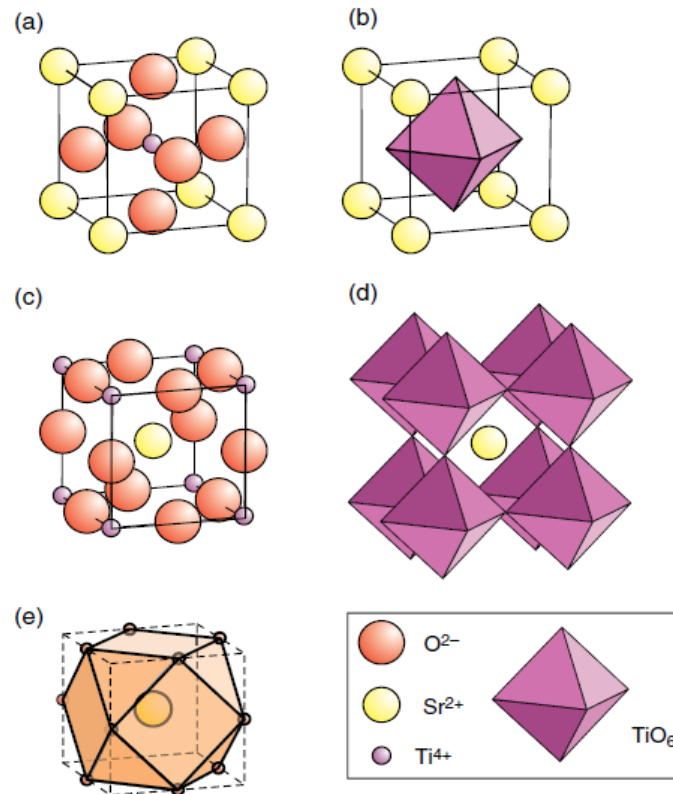


FIGURE 2.3 Structure pérovskite idéale du  $\text{SrTiO}_3$ . En a), le  $\text{Sr}^{2+}$  se trouve à l'origine de la maille. En b), la molécule est centrée sur l'octaèdre de  $\text{TiO}_6$ . En c) c'est le  $\text{Ti}^{4+}$  qui est au centre de la maille. En d) on a toujours le  $\text{Sr}^{2+}$  à l'origine avec les octaèdres de  $\text{TiO}_6$  qui l'entourent et en e) le cuboctaèdre formé par les atomes avec le  $\text{Sr}^{2+}$  comme origine. Dépendamment de l'ion central considéré, il y a plusieurs configurations possibles. Cette représentation est tirée du livre de Richard J. D. Tilley [99].

différents ions centrés et des octaèdres formés par les  $\text{O}^{2-}$ . Le tableau 2.I [64] montre les pérovskites les plus connus qui ont une structure idéale  $\text{ABX}_3$  avec leur paramètre de maille  $a$  dont certains sont présents à l'équation 2.2.

### 2.1.2 Facteur de tolérance de Goldschmidt

La structure idéale pérovskite ne fut pas établie par hasard. En effet, parler de structure idéale implique un critère. Il s'agit du facteur de Goldschmidt qui utilise le ratio entre la taille des liens des atomes de la structure  $\text{ABX}_3$ . C'est en 1926 que Victor

TABLEAU 2.I. Cristaux avec une structure pérovskite idéale [64]

Cristal	a [Å]	Cristal	a [Å]	Cristal	a [Å]
BaTiO <sub>3</sub>	4.01	CaSnO <sub>3</sub>	3.92	CaTiO <sub>3</sub>	3.84
CaZrO <sub>3</sub>	4.02	CsCdBr <sub>3</sub>	5.33	CsHgBr <sub>3</sub>	5.77
CsHgCl <sub>3</sub>	5.44	CsIO <sub>3</sub>	4.66	KIO <sub>3</sub>	4.41
KMgF <sub>3</sub>	3.97	KNiF <sub>3</sub>	4.01	KZnF <sub>3</sub>	4.05
LaAlO <sub>3</sub>	3.78	LaGaO <sub>3</sub>	3.88	RbIO <sub>3</sub>	4.52
SrTiO <sub>3</sub>	3.91	SrZrO <sub>3</sub>	4.10	YAlO <sub>3</sub>	3.68

Moritz Goldschmidt proposa ce critère pour évaluer la structure d'un cristal. C'est ce qui déterminera si un composé peut devenir pérovskite en fonction de ses atomes. Tout d'abord, on doit savoir ce qu'on mesure quand on parle de la taille des liens. Toujours en utilisant la structure du SrTiO<sub>3</sub> comme exemple, on doit définir les axes cristallins. Ce sont des axes propres utilisés pour définir une cellule unitaire du cristal en question. Les trois axes sont indépendants entre eux. La figure 2.4 illustre les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  du SrTiO<sub>3</sub>.

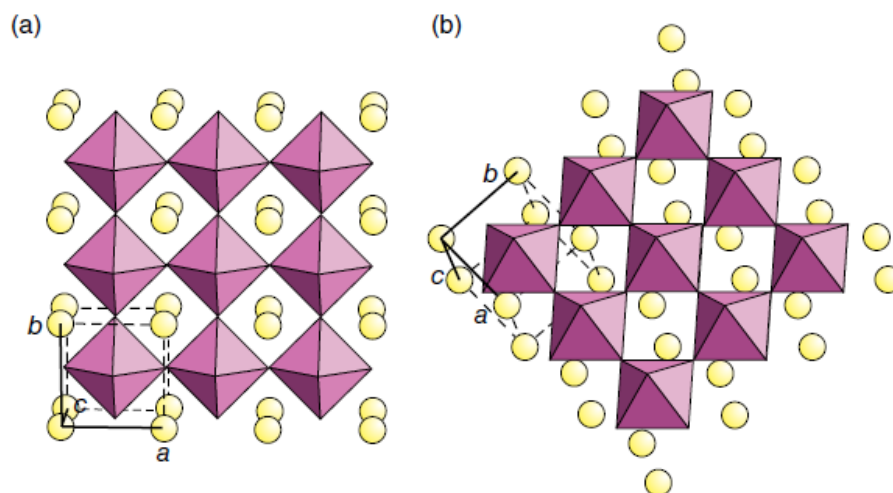


FIGURE 2.4 Axes cristallins selon la structure du SrTiO<sub>3</sub>. En a), on a une vue sur le côté de la structure. En b), on a une vue tournée de 45° afin d'avoir une visualisation des axes en 3D. Cette représentation est tirée du livre de Richard J. D. Tilley [99].



Le facteur de Goldschmidt est défini comme ceci : il s'agit du rapport entre la taille des liens des ions A, B et X en fonction du paramètre de maille  $a$ . En considérant d'abord le lien entre l'atome B et X, on peut écrire l'équation suivante :

$$2(B - X) = a. \quad (2.3)$$

Le facteur 2 provient du fait que le paramètre de maille  $a$  est le double de la taille du lien entre les atomes B et X pour que la structure pérovskite idéale puisse se former. On peut aussi définir le lien entre les atomes A et X en fonction de  $a$  :

$$2(A - X) = \sqrt{2}a. \quad (2.4)$$

Si on divise l'équation 2.3 par l'équation 2.4, on obtiendra un rapport qui détermine la structure idéale en fonction de  $a$  :

$$\frac{(A - X)}{(B - X)} = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{(A - X)}{\sqrt{2}(B - X)} = 1. \quad (2.5)$$

Ainsi, plus ce rapport est proche de 1, plus la structure pérovskite est idéale et respecte la phase cubique. Cependant, lorsque la loi de Goldschmidt pour le facteur de tolérance fut établie, elle fut écrite en fonction du rayon des ions puisqu'à l'époque, en 1926, il n'y avait pas encore assez de cristaux classifiés. À ce moment, la loi fut écrite comme ceci :

$$\frac{(r_A + r_X)}{(r_B + r_X)} = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} = 1 = t, \quad (2.6)$$

où  $r_A$  représente le rayon du cation A,  $r_B$  est le rayon du cation B,  $r_X$  est le rayon de l'anion X ions et  $t$  est le facteur de tolérance [99]. Concrètement, plus le facteur de Goldschmidt d'un composé  $ABX_3$  est proche de 1, plus le composé se réarrangera dans une structure pérovskite. Un facteur de 1 implique donc que le composé aura la structure pérovskite idéale cubique à face centrée tel que vu à la figure 2.1. Ainsi, il est possible de prédire le type de structure que le composé peut avoir en fonction du rayon des atomes. Ce facteur est important pour la compréhension et la fabrication des pérovskites puisqu'il

est en lien avec la stabilité d'un composé  $ABX_3$ . En effet, selon un article de Li Zhen & al. [60], il y a un lien direct entre le facteur de tolérance et la structure cristalline du pérovskite. Selon cette étude, dépendamment du facteur de tolérance d'un composé pérovskite, il est possible d'avoir une structure hexagonale, orthorhombique et cubique en se rapprochant de plus en plus du coefficient idéal. Les principaux résultats de ces recherches stipulent que si le facteur est de 0.9 à 1.0, la structure résultante sera cubique. Pour un facteur allant de 0.71 à 0.90, la structure pérovskite sera composée d'octaèdres ayant une certaine inclinaison tandis que si le facteur est en dessous de 0.71 ou au dessus de 1, la structure ne sera pas pérovskite.

## **2.2 Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques**

Les perovskites hybrides font partie d'une sous-classe de matériaux un peu plus exotiques. Dans ce cas, le terme hybride implique que le pérovskite est composé de deux familles chimiques : une partie organique et une partie inorganique. C'est ce qui décrit les pérovskites hybrides organiques-inorganiques qui sont au coeur de cette recherche.

### **2.2.1 Les pérovskites en couches**

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques étudiés dans ce travail sont sous formes de couches. La figure 2.5 illustre des pérovskites qui sont formés de la structure  $ABX_3$  en couches. La dimensionalité des pérovskites dépend du nombre de couches empilées l'une par dessus l'autre.

Tel qu'illustré à la figure 2.5, les pérovskites qui ont un paramètre  $n=1$  ou 2 sont des pérovskites 2D dans le sens où leur structure est confinée entre des plans qui sont séparés par un autre composé et, dans certains cas, cet espacement est traité comme un puits quantique. Quand on a un paramètre  $n=\infty$ , alors il s'agit d'un pérovskite 3D puisqu'il n'y a aucune séparation entre les plans inorganiques. Dépendamment des produits chimiques utilisés, un composé va avoir une configuration 2D avec plusieurs étages ou 3D. Dans le cas d'un composé 3D, l'exemple le plus commun est le  $(CH_3NH_3)PbI_3$

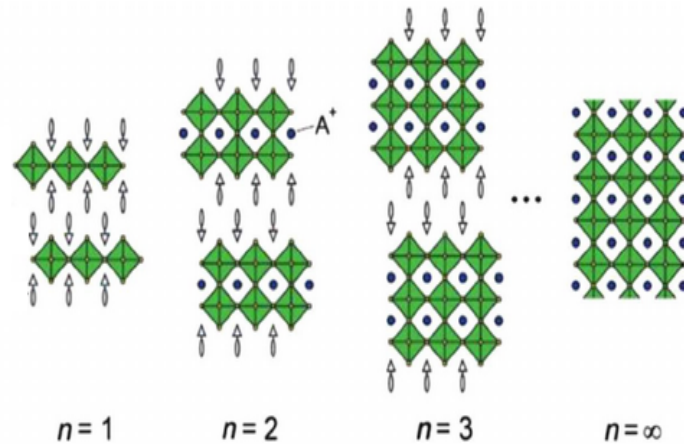


FIGURE 2.5 Représentation de pérovskites en couches de 2D à 3D. Le paramètre  $n$  décrit le nombre de plans inorganiques. Lorsque le paramètre  $n$  est de 1 ou de 2, il s'agit alors d'un pérovskite 2D. Plus le paramètre  $n$  est grandit, plus le pérovskite devient 3D jusqu'à un  $n$  infini. Cette représentation est tirée de l'article de Ashurov & al. [4].

ou le  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$  qui fut un des premiers pérovskites étudiés dans le domaine des cellules solaires hybrides [40]. La compréhension et l'optimisation de ces pérovskites a rapidement évolué. En effet, ce fut pour la première fois en 2006 qu'un composé  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_3$  fut développé en tant que cellule solaire avec une efficacité de conversion d'énergie de 2.2%. Peu après en 2009, leur efficacité a augmenté à 3.9%. Les chercheurs ont remarqué que si l'iode de butyllamonium ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ ) est utilisée à la place de l'iode de méthylammonium ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) comme solution lors de la synthèse des échantillons, cela brisait certains liens chimiques qui constituaient la structure 3D dans une certaine direction [40]. Ainsi, ce qui reste de cette synthèse sont des couches de pérovskites avec des plans composés d'une partie inorganique séparés par une partie organique, ce qui est appelé aujourd'hui la pérovskite 2D. En modifiant la proportion des produits chimiques utilisés et les techniques de synthèse, il est maintenant possible d'obtenir des pérovskites qui alternent avec plusieurs plans inorganiques et une séparation organique. À partir de cela, les pérovskites 2.5 D ont émergé [4]. Ils sont très particuliers puisque leur dimensionalité est mélangée. En effet, leur nombre de plans inorganiques empilés varie le long de la structure, ce qui leur donne un paramètre  $n$  variable. Cependant, dans le cadre de ce travail, seulement les pérovskites 2D avec un

paramètre  $n=1$  seront traités.

Les molécules inorganiques ont des liens covalents et ioniques. Elles couvrent une large gamme de bandes d'énergie interdites (band gap) et sont utiles pour leurs propriétés semi-conductrices. Cependant, la structure des molécules organiques change énormément d'un composé à un autre, beaucoup plus que dans une simple molécule inorganique. Ainsi, le but d'avoir une molécule organique-inorganique est d'obtenir une combinaison de leur propriétés, c'est-à-dire une partie inorganique gardant la versatilité d'une molécule organique afin d'avoir un matériau dont il est possible de faire varier ses propriétés en fonction de sa composition chimique [49]. Dépendamment de la partie organique des pérovskites, certains peuvent avoir une distorsion prononcée dans leur plans inorganiques puisque la partie organique tire sur ces derniers, ce qui change leur phase. Tel que mentionné précédemment, le facteur de Goldschmidt d'un certain composé pérovskite est intrinsèquement lié au type de structure résultant. La figure 2.6 illustre une distorsion qui change la phase du cristal.

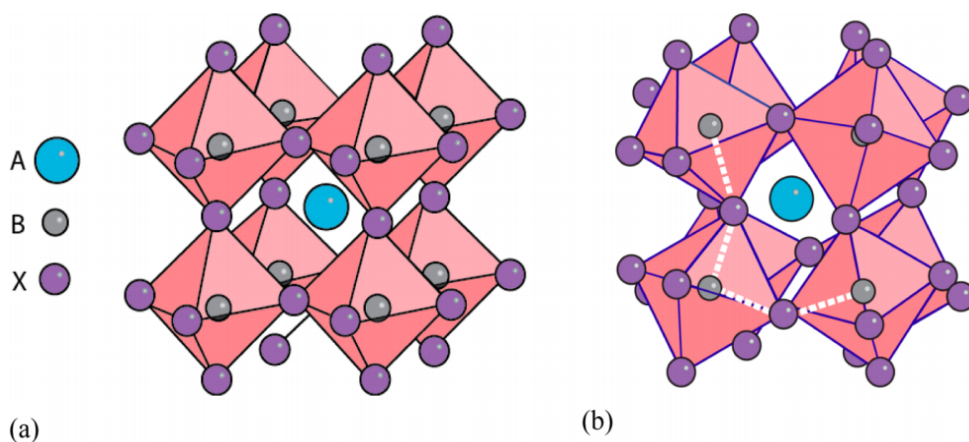


FIGURE 2.6 Structure pérovskite. a) Structure symétrique sans distorsion dans la phase cubique et b) structure avec une distorsion prononcée dans la phase orthorhombique. Cette représentation est tirée de l'article de Green & al. [31].

### 2.2.2 Propriétés et applications des pérovskites hybrides organiques-inorganiques

Les pérovskites hybrides ont attiré l'attention de la communauté scientifique il y a une vingtaine d'années puisque leur structure unique leur permettent d'avoir un bon confinement quantique grâce à des étages alternés organiques-inorganiques. Aujourd'hui, ce type de structure est reconnue pour avoir une bonne efficacité de conversion d'énergie. Les premiers travaux menant à un intérêt des pérovskites hybrides ont commencé dans les années 1990. Un des premiers articles notables par Teruya Ishihara & al. [42] parle des propriétés optiques de semi-conducteurs en deux dimensions ayant la formule chimique  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$ . Selon leurs travaux, ces matériaux en couches sont liés par des interactions de Van der Waals pour former la cellule unitaire d'un cristal. En variant le nombre de couches empilées (paramètre  $n$ ), ils ont étudié leur spectre d'absorption, de réflexion et de photoluminescence. Leurs mesures ont été faites avec des paramètres  $n= 4, 5, 8, 9, 10$  et  $12$  et ont révélé de nombreuses propriétés intéressantes. Premièrement, grâce à des mesures de diffraction de rayons X, le pérovskite  $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2PbI_4$  a été confirmé comme ayant une structure en couche dont la distance entre chacune des couches varie avec le paramètre  $n$  tout en gardant la même épaisseur du puits quantique. Ensuite, en utilisant des spectres d'absorption en fonction de la température, un pic caractéristique d'absorption fut trouvé, tel que vu à la figure 2.7, qui est aujourd'hui une signature importante de ce genre de matériaux.

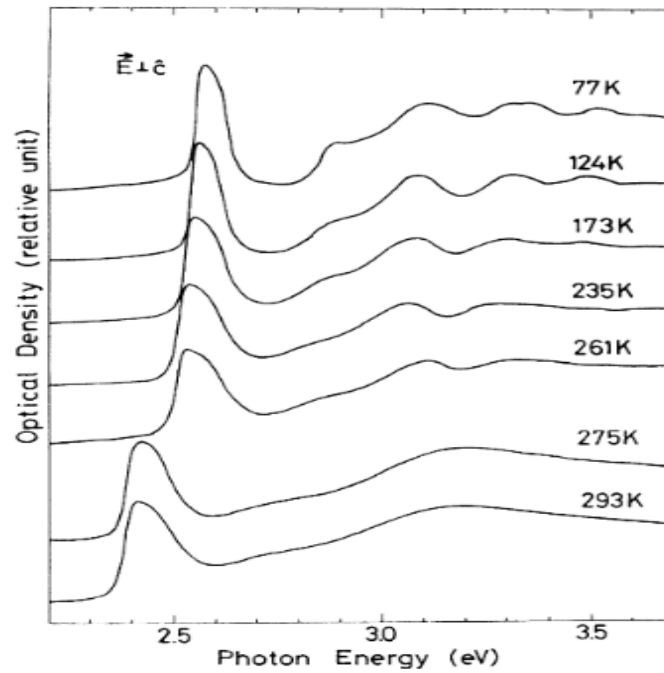
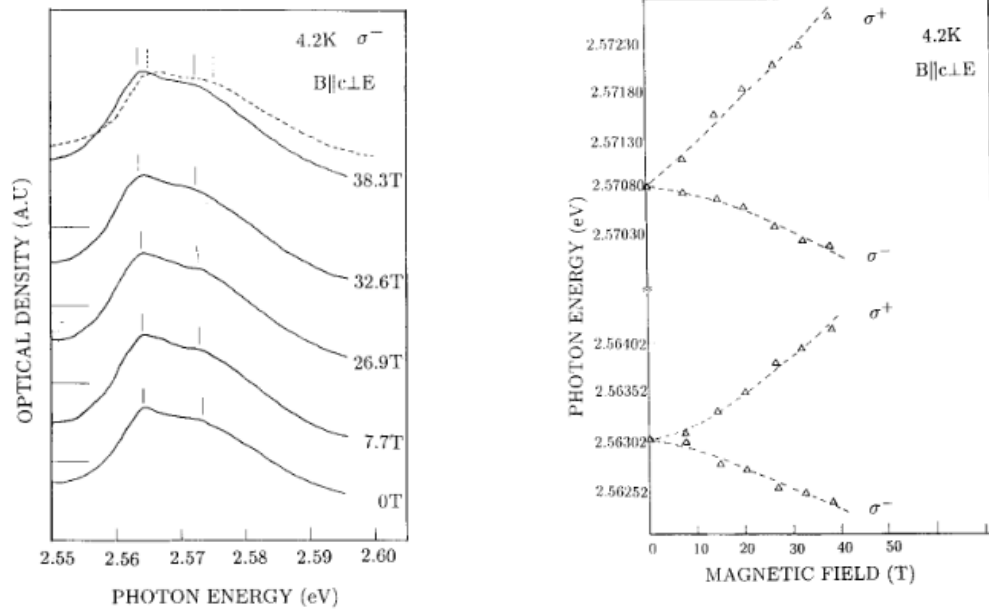


FIGURE 2.7 Densité optique en fonction de la température du pérovskite  $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$ . Cette figure est tirée de l'article de Teruya Ishihara & al. [42].

À 293 K, le pic caractéristique se trouve à une énergie de 2.4 eV. Lorsqu'on passe de 275 K à 261 K, on remarque une augmentation en énergie du pic de 100 meV, ce qui est associé à une transition de phase qui fût déjà observée auparavant [51] dans ces matériaux. De plus, ils ont aussi observé qu'à cette température, la couleur du cristal passe de orange à jaune. Par la suite, leurs mesures ont aussi révélé l'existence d'excitons stables à température pièce ayant une énergie de liaison de 320 meV. Selon Teruya Ishihara & al., cette haute énergie de liaison excitonique serait due au confinement diélectrique induit par la structure du matériau, discuté plus en détails au chapitre 4. À partir de ces résultats étonnants, un article publié en 1991 par X. Hong & al. [38] illustre l'importance de ce confinement pour des pérovskites en couches composés de  $PbI_4$  en les traitants comme des puits quantiques, ce qui apporte une caractérisation des pérovskites 2D en fonction de leur structure. En variant le confinement diélectrique de pérovskites à base de  $PbI_4$ , ils ont montré un lien direct entre le confinement et l'énergie de liaison des excitons dans ces matériaux. D'autres effets importants ont aussi été observés. Par exemple, des mesures

de susceptibilité non-linéaire pour des pérovskites en couches ont révélé que la génération de troisième harmonique serait possible avec ce type de matériaux. Chang-qing Xu & al. [114] ont fait ces mesures sur des couches minces polycristallines d'une épaisseur de 150 nm déposées sur un substrat en quartz. Leurs résultats ont montré que ces pérovskites 2D ont un grand effet non-linéaire de troisième ordre ( $\chi^3$ ) comparables aux plus grands effets mesurés dans les matériaux organiques. Ces mesures ont montré pour la première fois que les pérovskites hybrides sont aussi des matériaux qui ont de fortes propriétés non-linéaires et peuvent être des candidats potentiels pour des cavités laser. D'un autre côté, des mesures magnéto-optiques furent aussi réalisées sur ce genre de cristaux dans le but de mieux comprendre les conséquences du confinement bi-dimensionnel. Selon un autre article de Chang-qing Xu & al. publié en 1991 [115] sur des échantillons de couches minces polycristallines de  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ , le pic excitonique caractéristique de ce genre de matériaux (figure 2.7) devient scindé en deux à très basse température (4.2 K) sous l'effet d'un champ magnétique intense envoyé dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon, tel qu'illustré à la figure 2.8a. Dépendamment de quel type de polarisation est appliquée sur l'échantillon, les pics excitoniques présents à la figure 2.8a augmentent ou diminuent en énergie. Avec une polarisation circulaire incidente en  $\sigma^-$ , l'énergie diminue avec le champ magnétique qui augmente et l'inverse se produit avec une polarisation en  $\sigma^+$ . Lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle à la surface de l'échantillon, aucun cisaillement ou changement en énergie des pics ne fut observé. Leurs mesures en champ ont permis de conclure que ces excitons seraient en fait du type Wannier plutôt que Frankel, ce qui justifie l'utilisation d'un modèle d'Elliot adapté à des excitons de Wannier-Mott pour analyser leurs spectres d'absorption, plus détaillé dans le chapitre 4.



(a) Pics excitoniques en fonction de plusieurs champs magnétiques à 4.2 K.

(b) Évolution de l'énergie des pics avec un champ magnétique selon la polarisation incidente.

FIGURE 2.8 Spectres d'absorption à 4.2 K d'un échantillon de couches minces polycristallines de  $(C_{10}H_{21}NH_3)_2PbI_4$  sous l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ces figures sont tirées de l'article de Chang-qing Xu & al. [115].

Les pérovskites hybrides furent aussi étudiés en tant que matériaux électroluminescents dans le but de développer des diodes électroluminescentes (LED) organiques-inorganiques. En effet, un article publié en 1994 par M. Era & al. [23] illustre l'intense émission de ces matériaux. Grâce à la flexibilité des pérovskites 2D, l'énergie de liaison des excitons et la largeur de bande de la photoluminescence peuvent être modifiés en changeant la partie organique et l'halogène utilisé dans les étages inorganiques. Cela permet un contrôle sur la longueur d'onde d'émission du pérovskite pour la photoluminescence. De plus, la variété des composés chimiques dans ces matériaux permettent une bonne implantation avec des matériaux conducteurs qui peuvent injecter des charges dans le pérovskite. Le dispositif en question est composé d'une couche mince de pérovskite hybride  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$  entre une anode d'oxyde d'indium-étain (ITO), une couche de transport d'électrons composée d'oxadiazole (OXD7) ainsi qu'une cathode de



MgAg. Leurs mesures ont montré une émission à 520 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm. La luminosité obtenue fut de 10 00 cd/m<sup>2</sup> avec une densité de courant de 2 A/cm<sup>2</sup> en appliquant un voltage de 24 V. Toutefois, ces mesures ont été faites à la température de l'azote liquide, c'est-à-dire à 77 K. En répétant les mêmes mesures à température pièce, ils ont remarqué que le dispositif est beaucoup moins efficace, arrivant à moins de 1/10 de ce qui fut mesuré à 77 K. Cela est causé par l'ionisation thermique des excitons dû à la température élevée qui réduit considérablement l'émission. Ainsi, les pérovskites hybrides étant de bons candidats pour des dispositifs électroluminescents, le défi est de pouvoir les utiliser dans des conditions ambiantes. Les études sur ces matériaux montrent qu'ils sont beaucoup plus efficaces à de basses températures, ce qui est un problème de taille pour leur commercialisation. Malgré les problèmes de stabilité dans des conditions ambiantes, cette classe de matériaux est reconnue aujourd'hui pour ses nombreuses applications potentielles dû à sa structure particulière permettant un contrôle sur ses propriétés optiques. Une des applications les plus communes est l'implantation des pérovskites hybrides en tant que cellule solaire. Les premières cellules photovoltaïques à base de pérovskites hybrides ont été étudiées en 2009 par Kojima & al. [54]. Les cellules solaires furent synthétisées en solution avec des mélanges stoechiométriques et déposés sur des substrats de TiO<sub>2</sub> agissant comme une anode et sur du verre composé d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO glass) agissant comme une cathode. Dans leurs travaux, les pérovskites étudiés sont composés de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub>, avec X = Br ou I. Leurs mesures de conversion d'énergie de photon en courant électrique et d'intensité du courant en fonction du voltage à la figure 2.9 ont montré qu'une cellule à base de CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> à une conversion d'énergie de 3.13 % tandis que celle CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> est meilleure avec 3.81 %.

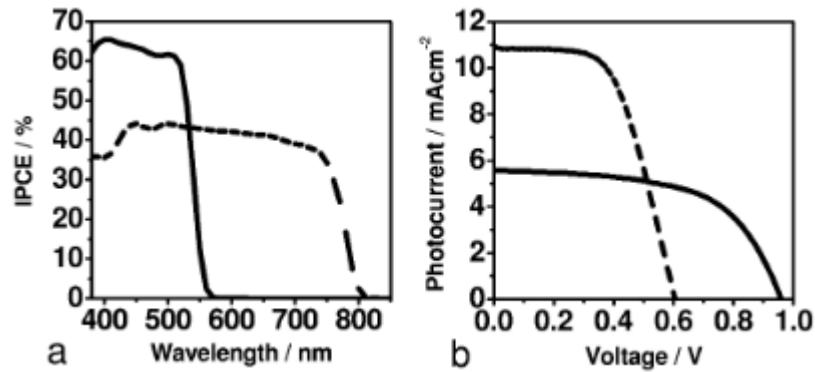


FIGURE 2.9 a) Spectre de conversion de photon en courant électrique. b) Spectre de photo-courant en fonction du voltage appliqué. Les courbes pleines sont du  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{TiO}_2$  et les courbes en pointillés sont du  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$ . Cette figure est tirée de l'article de Kojima & al. [54].

Il est important de mentionner que l'efficacité d'absorption dépend du coefficient d'absorption  $\alpha$  du matériau. Les matériaux organiques sont reconnus pour avoir un grand coefficient d'absorption. Cependant, la largeur de bande de leur spectre d'absorption est étroite. Ainsi, pour obtenir de meilleures cellules solaires, il faut élargir la gamme de leur spectre d'absorption et changer leur bande d'énergie interdite en modifiant la composition moléculaire du cristal [65]. Le processus de synthèse des cellules solaires à base de pérovskites hybrides s'est beaucoup amélioré depuis 2009, franchissant aujourd'hui une conversion d'énergie de plus de 23 %. Cependant, dans les pérovskites hybrides 2D organiques-inorganiques, les spectres d'absorption et de photoluminescence ont une forme particulière dû à leur structure complexe. Pour bien comprendre leurs propriétés, il faut utiliser un modèle d'Elliot 2D appliqué aux excitons de Wannier-Mott, traité plus en détails dans la section théorique au chapitre 4.

En plus de toutes les applications énoncées précédemment, les pérovskites hybrides sont aussi de bons candidats pour faire des lasers, notamment à cause de leur émission intense. En effet, des lasers à rétroaction répartie (distributed feedback laser DFB) furent déjà conçus en utilisant un réseau de Bragg combiné avec des couches minces pérovskites. Par exemple, dans l'article de Saliba & al. [85], un laser DFB fut construit en utilisant

une structure ondulée avec deux indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  donc la périodicité est variée avec un paramètre  $\Lambda$ , tel qu'illustré dans le schéma à la figure 2.10.

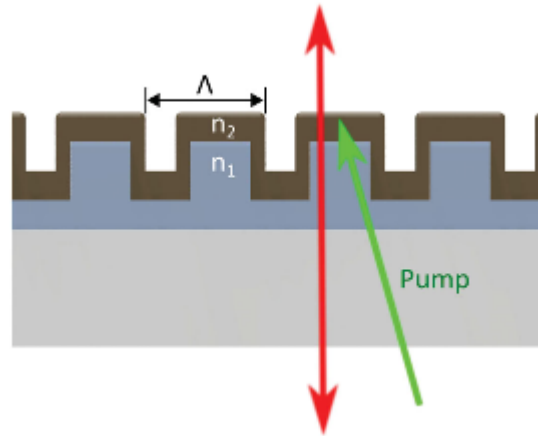


FIGURE 2.10 Réseau de Bragg d'une cavité laser DFB en utilisant un pérovskite hybride. Cette figure est tirée de l'article de [85].

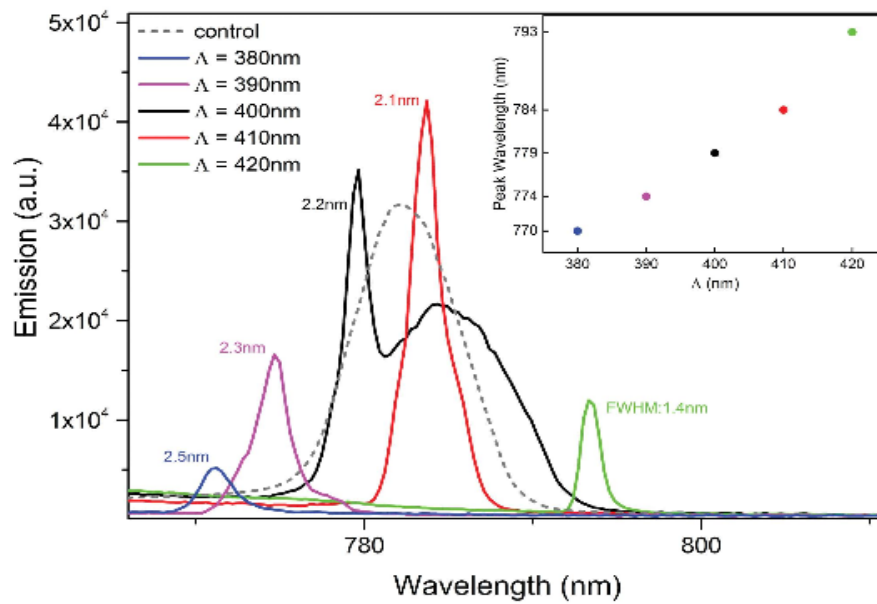


FIGURE 2.11 Émission d'une cavité laser pérovskite DFB en variant la périodicité  $\Lambda$ . Cette figure est tirée de l'article de Saliba & al. [85].

En pompant avec un laser à 532 nm ayant des impulsions à 1 ns et un taux de répétition de 1 kHz, ils ont réussi à obtenir une émission laser qui peut être variée en changeant

le paramètre  $\Lambda$ . Selon les mesures à la figure 2.11, l'émission la plus intense se trouve à 784 nm avec une périodicité  $\Lambda$  de 400 nm. Concrètement, 5 émissions furent trouvées couvrant une gamme de 770 à 793 nm en utilisant des réseaux de Bragg avec des couches minces de pérovskites hybrides.

En résumé, les propriétés particulières des pérovskites hybrides leur donnent beaucoup d'applications optoélectroniques. Des cellules solaires en passant par des diodes électroluminescentes et des cavités lasers, ces matériaux tiennent de grandes promesses dans le domaine énergétique.

### 2.2.3 Les cations organiques dans les pérovskites hybrides

Puisqu'une bonne partie de ce projet de recherche se concentre sur la nature organique des pérovskites hybrides, il est important connaître un peu plus sur le sujet. En prenant l'exemple du pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , Motta & al. [72] évaluent l'importance du  $\text{CH}_3\text{NH}_3$  en faisant des calculs DFT sur différentes orientations du cristal, telles que (111), (100) et (011). Selon leurs calculs, dans une orientation (011) du cristal, la rotation des cations induit une déformation ainsi qu'une réduction de la symétrie de l'octaèdre  $\text{PbI}_6$  du pérovskite. De plus, des calculs de densité d'états électroniques (DOS) révèlent qu'il y a une interaction entre la partie organique et inorganique du pérovskite sous forme de ponts hydrogène entre les atomes de N et I. Sachant que dans ce genre de matériaux hybrides les molécules sont en mouvement à haute température, cela implique un changement rapide de rotation et, par conséquent, de la bande d'énergie interdite. L'orientation des cations dans le pérovskite modifie donc la bande d'énergie interdite. Ainsi, il peut y avoir des transitions directes et indirectes de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB), tel qu'illustré à la figure 2.12.

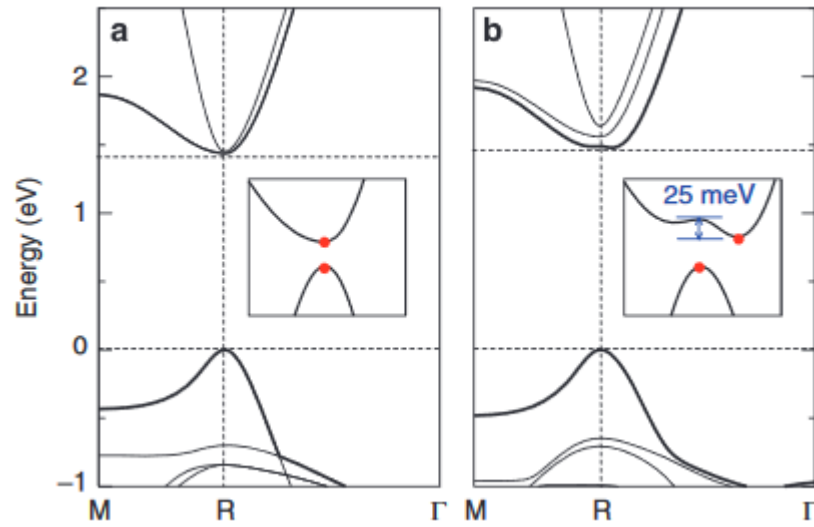


FIGURE 2.12 Structure de bande d'un cristal de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . a) Diagramme de bande dans l'orientation (111). b) Diagramme de bande dans l'orientation (011). Cette figure est tirée de l'article de Motta & al. [72].

Selon la figure 2.12, on remarque que la bande d'énergie interdite est directe dans l'orientation (111) et indirecte dans l'orientation (011). Cela implique l'existence de phonons et possiblement des scissions de Rashba (Rashba splitting), qui sont bien connus dans les pérovskites hybrides et les matériaux sans symétrie d'inversion. L'effet Rashba est particulièrement présent dans les systèmes à dimensionalité réduite, tels que les pérovskites hybrides 2D qui sont au coeur de ce travail de recherche. Cet effet cause une scission des bandes dans le cristal dû à l'intense couplage spin-orbite et à la symétrie réduite présents dans les pérovskites 2D. En effet, selon un article publié en 2017 par Zhai & al. [121], une importante scission Rashba fut détectée dans le pérovskite hybride 2D  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  en utilisant des mesures de spectroscopie transitoire (transient spectroscopy). Un décalage Rashba de  $(40 \pm 5)$  meV dans le spectre d'absorption photoinduite.

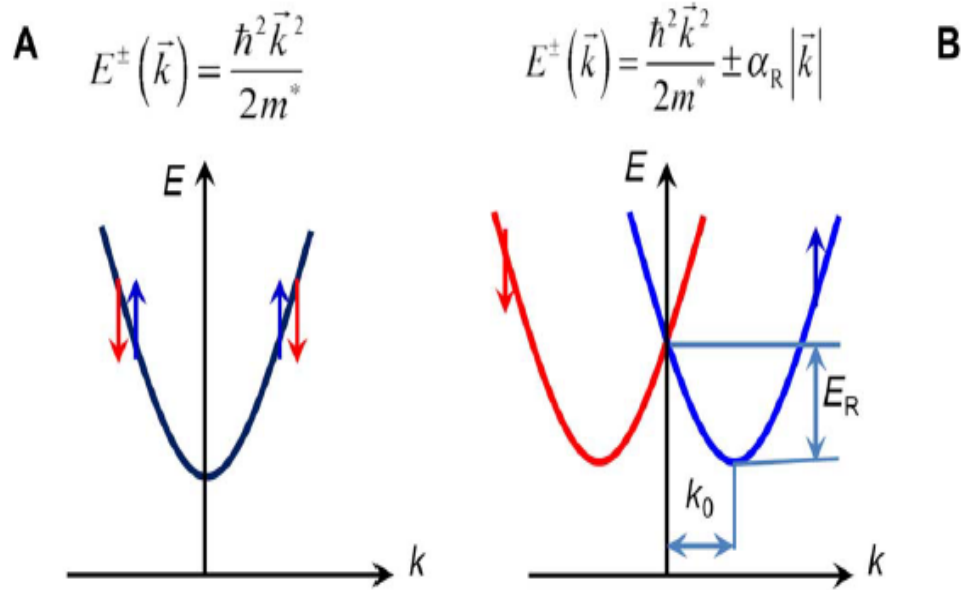


FIGURE 2.13 Schéma d'une scission Rashba dans la bande de conduction. a) Relation de dispersion de l'électron dans la bande de conduction ayant une dégénérescence avec un minimum à  $k=0$ . b) Relation de dispersion de l'électron dans la bande de conduction soumise à une scission Rashba. Un décalage en énergie  $E_R$  ainsi qu'en fréquence  $k_0$  sont présents entre les deux bandes. Cette figure est tirée de l'article de Zhai & al. [121].

Afin d'étudier le rôle des cations organiques dans les pérovskites hybrides, les mesures Raman sont importantes pour comprendre le mouvement des molécules. En utilisant des calculs théoriques de DFT avec des mesures Raman sur les pérovskite hybrides, il est possible de connaître les changements dans la structure de la molécule en variant certaines conditions expérimentales telles que la température, la puissance de l'onde incidente et le type de pérovskite étudié. Selon un article de Quarti & al. [82], des mesures Raman ainsi que des calculs théoriques de DFT ont déjà montré un bon accord permettant de comprendre les mouvements organiques dans la molécule de  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , ce qui représente une des motivations de cette recherche. Dans ce contexte, une analyse vibrationnelle semblable est faite dans ce travail afin de révéler les changements structuraux dans les pérovskite hybrides 2D.

### 2.2.4 Désordre dynamique

Les pérovskites hybrides organiques-inorganiques sont sujets à beaucoup de mouvements rapides de leurs cations organiques en fonction des conditions sous lesquelles ils sont étudiés. Ainsi, comprendre le mouvement des atomes dans ces cristaux et les modes phononiques est important pour développer des modèles de transport de charges puisque le fort couplage électron-phonon, le confinement diélectrique et le comportement excitonique irrégulier, étudiés plus en détails dans le chapitre 4, induisent un désordre dynamique dans ces cristaux. Par exemple, dans le pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ayant une transition de phase orthorhombique à tétragonale autour de 160 K, l'élargissement des modes sur les spectres Raman devient tellement grand à haute température que certains pics disparaissent [59]. Le mouvement rapide des molécules organiques induit des fluctuations et des fonctions d'onde localisées dans leur structure qui sont bien plus discernables à basse température [15, 47]. Ces oscillateurs localisés dans la structure des pérovskites hybrides changent en fonction des conditions expérimentales utilisées pour les mesures. En effet, il est stipulé dans l'article de Thouin & al. [98] que la diminution de la température pour le pérovskite hybride 2D  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  diminue l'espace entre les couches individuelles inorganiques, ce qui rend la structure du pérovskite plus rigide. Cet effet diminue le désordre dynamique rendant les modes vibrationnels beaucoup plus intenses et mieux définis à basse température. Ceci établit la température comme étant une bonne variable pour contrôler le degré de désordre dynamique dans les pérovskites hybrides 2D et permettant d'étudier les modes phononiques du cristal.

En ce sens, des mesures Raman en fonction de la température de ces cristaux couplés avec des modèles appropriés de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettrait de comprendre le mouvement des cations organiques et de quantifier le désordre dynamique, justifiant l'importance des mesures Raman dans l'article présenté au chapitre 7.

### 2.2.5 Particularités des échantillons de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ et $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$

Les échantillons étudiés dans ce travail de recherche ont une structure complexe qui contribue à leur propriétés excitoniques. Leur composition chimique peut être décrite par leur formule générale  $\text{A}_2\text{B}_{n-1}\text{M}_n\text{X}_{3+n}$ . Il est facile de voir que cette formule est directement liée à la formule de base  $\text{ABX}_3$  expliquée précédemment. En prenant comme exemple un des matériaux étudiés dans ce projet, on a que  $\text{A}=\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ ,  $\text{B}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{M}=\text{Pb}$ ,  $\text{X}=\text{I}$  avec  $n \lesssim 3$ . Ainsi, cela forme du  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3+n}$  qui est en fait du  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$  avec  $n = 1$ . C'est ce qui est appelé du  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , avec le NBT étant du  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}$ . Le paramètre  $n$  est le même paramètre que celui expliqué à la section 2.2.1. Ainsi, les pérovskites étudiés dans cette recherche ont donc un paramètre  $n = 1$ , impliquant un seul plan inorganique séparé par la partie organique. Pour le second échantillon, la formule chimique du PEA est du  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}$ , ce qui fait que le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  est du  $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N})\text{PbI}_4$ . La séparation des plans inorganiques dans ces échantillons induit une structure souvent comparée à un puits quantique, dû à sa dimensionalité et aux excitons ayant une grande énergie de liaison. En effet, ce confinement quantique et diélectrique explique la présence d'excitons de Wannier ayant une énergie de l'ordre de centaines de meV[7]. Le choix de ces deux pérovskites pour ce travail de recherche est justifié par leur différences et leur similarités. Leur structure inorganique étant composée des mêmes atomes, c'est leur partie organique qui diffère. Dû à la différence entre le rapport des atomes de carbone est d'hydrogène ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$  pour le PEA et  $\text{C}_4\text{H}_{12}$  pour le NBT), la partie organique se réarrangera différemment dans les deux matériaux, ce qui induit des distorsions différentes des plans inorganiques pour chacun des échantillons. La figure 2.14 illustre des pérovskites connus avec l'élongation de leurs octaèdres dans leur étages inorganiques.



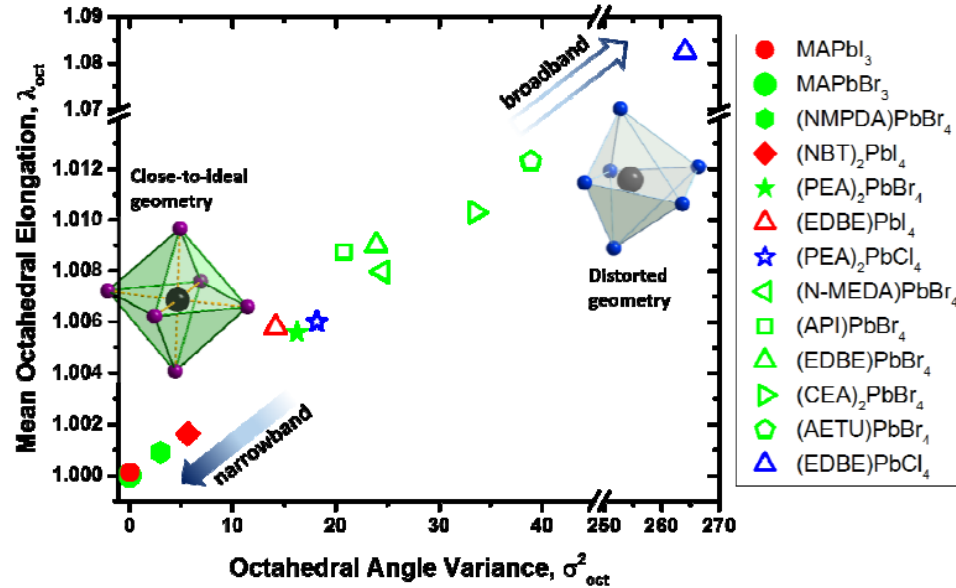


FIGURE 2.14 Distorsion des octaèdres de pérovskites 2D. Les couleurs indiquent un atome différent X de la structure idéale  $ABX_3$ . Les pérovskites avec un atome X de bromure (Br) sont en vert. Ceux en bleu contiennent des atomes de chlore (Cl) et ceux en rouge des atomes d'iode (I). Les pérovskites qui ont des couleurs remplies sont ceux qui émettent sur une petite gamme de longueur d'onde tandis que les autres couvrent une large gamme de longueur d'onde. Cette représentation est tirée de l'article de Cortecchia & al. [17].

En faisant des mesures vibrationnelles, les effets de ces différences sur les propriétés excitoniques des échantillons pourraient être expliquées physiquement. Dans les pérovskites hybrides organiques-inorganiques, les mesures vibrationnelles reportées dans la littérature [58, 81, 82] illustrent que les modes inorganiques sont dominants à basse fréquence, alors que les modes organiques sont présents à des fréquences plus élevées au dessus de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Par exemple, dans l'article de Pérez-Orsorio & al. [81], les résultats de leurs spectres Raman dans le pérovskite hybride  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  révèlent que les vibrations liées aux mouvements des  $\text{PbI}_3$  sont toutes en dessous de  $100 \text{ cm}^{-1}$  alors que celles qui proviennent des cations organiques sont à des nombres d'onde plus élevées. Avec des calculs de théorie de la fonctionnelle densité (DFT), les modes Raman organiques et inorganiques peuvent être clairement distingués en caractérisant bien la structure étudiée avec des mesures de diffraction de rayons X (XRD). Cet aspect est

illustré plus en détails dans les chapitres 6 et 7 de ce mémoire qui contiennent les deux articles illustrant les résultats de cette recherche.

Au chapitre suivant, la conception des échantillons de pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques est expliquée. La structure des échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  synthétisés dans ce travail de recherche sera montrée plus en détails.

## CHAPITRE 3

### SYNTHÈSE ET CROISSANCE DES ÉCHANTILLONS DE PÉROVSKITES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES

Ce chapitre explique en détails les étapes nécessaires pour synthétiser les pérovskites 2D en solution. Les pérovskites synthétisés dans le cadre de cette recherche sont des échantillons 2D de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . D'autres échantillons de pérovskites similaires sont aussi utilisés pour certaines mesures et seront mentionnés plus loin dans ce mémoire. Il y a plusieurs techniques pour la synthèse des monocristaux de pérovskites. Les deux méthodes les plus utilisées sont par évaporation et par synthèse en solution. La méthode par évaporation a certains avantages tel que le contrôle de l'épaisseur et le temps de synthèse. Celle par synthèse en solution est plus directe puisqu'il suffit d'avoir les bonnes quantités stoechiométriques mais nécessite l'utilisation de puissants solvants. Pour ce projet, les échantillons ont été synthétisés en solution. La synthèse des monocristaux sera d'abord expliquée et celle des couches minces sera traitée ensuite. Les méthodes utilisées sont expliquées avec les détails expérimentaux de la croissance.

#### 3.1 Synthèse en solution des monocristaux de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$

Premièrement, il faut s'assurer d'avoir les ingrédients nécessaires pour la synthèse. Pour la partie inorganique, 5 g de poudre jaune de  $\text{PbI}_2$  de TCI (Tokyo Chemical Industry) fut achetée. Il est aussi nécessaire d'avoir du  $(\text{NBT})\text{I}$  pour la partie organique. Ainsi, une quantité de 10 g de poudre blanche de  $(\text{NBT})\text{I}$  fut achetée de la compagnie Dyesol. Une fois les poudres reçues, elles ont été immédiatement mises dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon (Ar) afin d'éviter la dégradation jusqu'à leur utilisation. En effet, ces produits sont sensibles à l'humidité dans l'air, d'où le fait qu'il est important de les préserver avec un gaz inerte tel que l'argon. La formule chimique exacte du  $(\text{NBT})\text{I}$  est  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{IN}$  alors que le pérovskite est en fait du  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2\text{PbI}_4$ . Cependant, pour activer le processus de cristallisation, on a aussi besoin d'une solution d'acide iod-

hydrique (HI). Les quantités utilisées sont calculées de façon stoechiométrique et proviennent d'une recette déjà connue dans la littérature de l'article de Cortecchia & al [17].

Avant de commencer la synthèse des échantillons, il faut bien se préparer et nettoyer les éléments qui seront utilisés pour éviter le dépôt de produits indésirables qui risquent de contaminer les échantillons. Pour les monocristaux, il est important de nettoyer les flacons ainsi que les éléments utilisés pour manipuler les poudres. Puisque ce sont des produits dangereux pour la santé, il faut faire très attention pendant leur manipulation. Ainsi, pour les étapes qui suivent, il faut s'assurer de porter un sarrau avec des gants qui vont jusqu'à l'extrémité des manches afin d'éviter tout contact avec la peau. Des lunettes de protection doivent aussi être utilisées pour éviter tout contact avec les yeux. Toutes les manipulations sont faites sous une hotte pour éviter les émanations dangereuses et toutes autres réactions chimiques imprévues.

### **3.1.1 Nettoyage du matériel pour la synthèse des monocristaux**

En plus des flacons, un agitateur magnétique doit être utilisé pour bien faire le mélange. Il suffit de le placer dans un des flacons pour qu'il soit nettoyé en même temps. De plus, il est important d'avoir un bain à ultrasons et de l'utiliser à chaque fois qu'un produit de nettoyage est appliqué. La première étape est le nettoyage avec de l'eau distillée. On met de l'eau dans les flacons et on les place dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Après cela, on retire les flacons et on les sèche avec un jet d'air sous pression. Deuxièmement, les flacons sont nettoyés avec de l'acétone et placés encore une fois dans le bain à ultrasons pendant 10 minutes. Ensuite, on retire les flacons et on les sèche encore avec un jet d'air. Troisièmement, on refait encore une fois le même processus mais cette fois en utilisant une solution d'alcool isopropylique (IPA) avec un autre bain à ultrasons pendant 10 minutes. On retire les flacons et on les sèche une troisième fois avec un jet d'air. Finalement, ils sont rincés avec de l'eau distillée et séchés une dernière fois. Il ne reste plus qu'à les placer sous la hotte et les garder là jusqu'à leur utilisation pour la synthèse. Idéalement, le matériel devrait être utilisé dans la même journée que le nettoyage afin d'éviter l'accumulation de poussière et réduire les risques

de contamination.

### 3.1.2 Mélange des produits pour la synthèse des monocristaux

Pour que la croissance se produise, on met 1.2 ml de HI dans un des flacons en utilisant une pipette ajustable. Cependant, l'expérimentateur devrait s'assurer que la pipette ajustable prend les bonnes quantités en faisant des tests avec de l'eau par exemple. Après cela, on pèse 100.5 mg de (NBT)I en utilisant une nacelle et une balance digitale. En faisant bien attention à ne pas entrer en contact avec la poudre, on l'insère dans le flacon en utilisant le côté de la nacelle. Pareillement, on pèse 115.2 mg de  $\text{PbI}_2$  qu'on rajoute dans le même flacon. Il reste à faire le mélange avec l'agitateur magnétique. Ainsi, on place le flacon sur une plaque magnétique qui fera tourner l'agitateur à une certaine vitesse en tours par minute (RPM). Il est important de surveiller le mélange afin de s'assurer que toutes les poudres ont bien été dissoutes dans l'acide HI. Ainsi, on obtiendra une solution orange. Le temps et la vitesse de mélange ne sont pas très importants tant que toute la solution est devenue homogène. En d'autres termes, si la vitesse est plus élevée le temps nécessaire sera réduit et vice-versa. Cependant, il est déconseillé d'utiliser une vitesse trop élevée (RPM) pour éviter les éclaboussures et les contaminations. En somme, un bon mélange implique que la solution résultante sera bien homogène et de couleur orange. Par la suite, on ferme le flacon et on l'enrobe d'une pellicule isolante avant de l'entreposer dans un frigidaire pendant deux semaines. Durant ce temps, la cristallisation va se produire et des petites plaquettes oranges vont se former au fond du flacon. La recette pour la synthèse des échantillons provient de l'article de Cortecchia & al [17].

La dernière étape qu'il reste à faire est d'enlever l'acide HI restant de la solution le plus rapidement possible et de remettre les cristaux de pérovskites obtenus dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon afin d'éviter leur dégradation à l'humidité et à la lumière. En effet, plus leur temps d'exposition à l'air libre est grand, plus le risque de dégradation augmente. Si c'est le cas, il faut recommencer la procédure depuis le début. Cette étape est cruciale car autrement les cristaux seront inutilisables. Pour se débarrasser de l'acide, il suffit de faire passer la solution avec les monocristaux dans un papier filtre jusqu'à ce

que tous les monocristaux soient récoltés. En utilisant une spatule, on les place dans un autre flacon. Finalement, il ne reste plus qu'à entreposer le flacon des monocristaux dans la boîte à gants. Pour s'assurer que l'argon pénètre bien dans le flacon, il faut laisser un peu le bouchon ouvert. Une fois que les cristaux sont dans la boîte à gants, on peut fermer le bouchon. Si le flacon est entreposé dans la boîte à gants sans l'évacuation de l'air, les cristaux vont se dégrader rapidement et leur entreposage n'aura servi à rien. De plus, il faut entourer le flacon d'un papier aluminium pour éviter d'exposer les échantillons à la lumière ambiante.

Les échantillons obtenus de cette synthèse sont des petites plaquettes de pérovskites oranges qui ont une taille de l'ordre du millimètre, tel que montré à la figure 3.1.

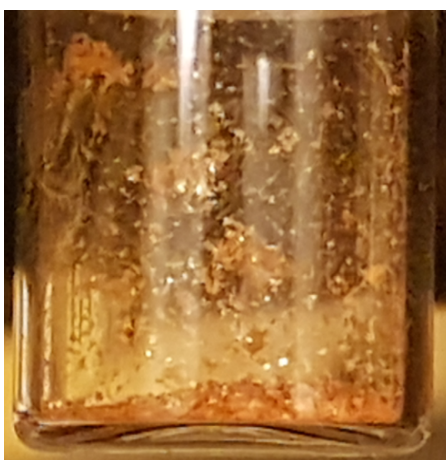


FIGURE 3.1 Monocristaux de  $\text{NBT}_2\text{PbI}_4$  synthétisés en solution. Les plaquettes oranges sont de l'ordre du millimètre.

Afin d'avoir une visualisation de la surface des cristaux, des images de microscope à balayage électronique (SEM) furent aussi prises.

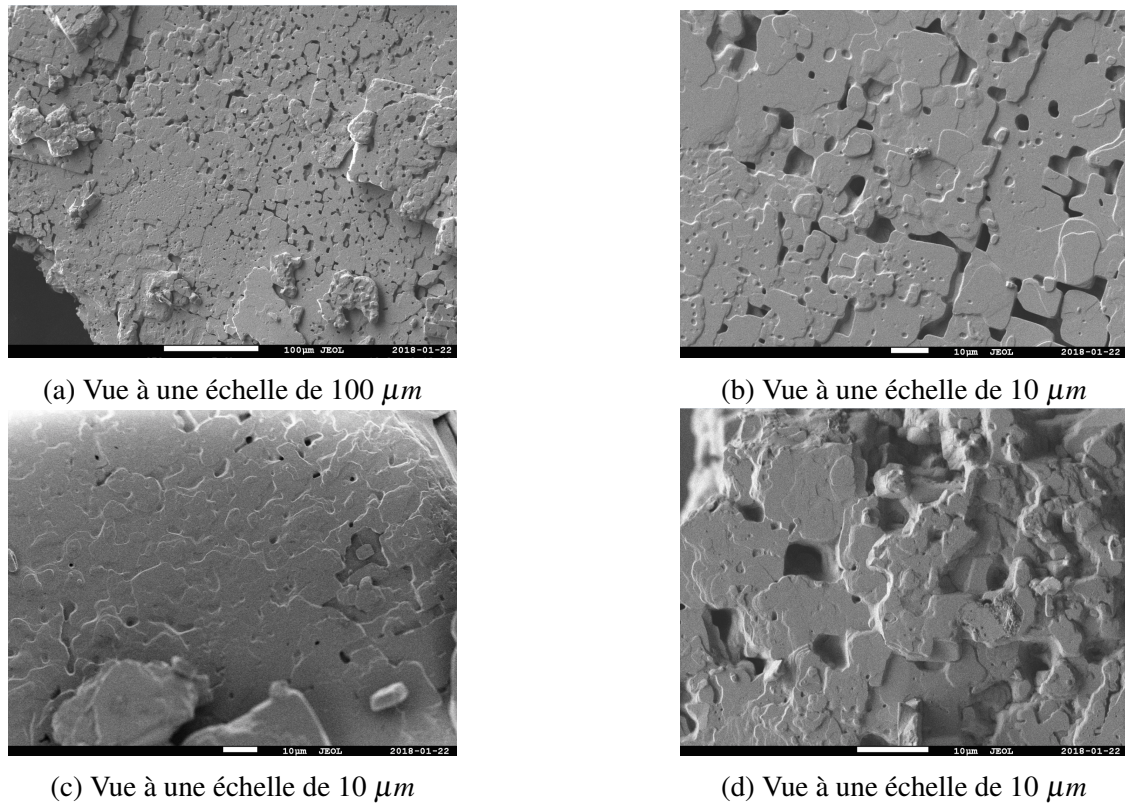


FIGURE 3.2 Mesures au microscope électronique d'un échantillon  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$

En observant les images des mesures au microscope électronique d'un monocristal de pérovskite  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , on remarque la présence d'une certaine régularité qui se répète à la surface des échantillons, particulièrement à la figure 3.2b. Les petites formes qui se suivent proviennent directement de la direction de la croissance des échantillons pendant la cristallisation. Il s'agit juste de mesures qualitatives afin de savoir à quoi ressemble la surface des échantillons qui furent synthétisés avec cette recette.

### 3.2 Préparation des couches minces de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$

La préparation des couches minces de pérovskites est un peu différente de celle des monocristaux. Tout d'abord, en plus des flacons pour le mélange, il faut avoir des substrats en verre avec leur contenant respectif. Les couches minces seront déposées sur les substrats une fois que le mélange en solution est complété. Il est important d'avoir plu-

sieurs substrats afin d'avoir plusieurs tentatives lors de la préparation des échantillons. Dans ce cas, quatre substrats furent utilisés. Les ingrédients pour la préparation de la solution sont les mêmes que pour les monocristaux, sauf pour l'acide HI. À la place de l'acide, on utilise le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant pour la solution. Il est aussi possible d'utiliser du N,N-diméthylformamide (DMF) pour la préparation puisque les deux sont des solvants reconnus pour leur excellente participation à la formation des couches minces pérovskites. Dans ce cas, une solution de 100 ml de DMSO fut achetée de Sigma Aldrich afin de respecter la recette de Cortecchia & al [17].

### **3.2.1 Nettoyage du matériel pour la préparation des couches minces**

La procédure de nettoyage des flacons est la même que celle dans la section 3.1.1. Cependant, pour des raisons de compréhension, la procédure de nettoyage des substrats et de leur contenants est séparée en deux sections.

#### **3.2.1.1 Nettoyage des contenants**

Les contenants sont rincés avec de l'eau distillée et séchés des deux côtés. On répète le même processus mais avec du IPA. Il ne faut pas utiliser de l'acétone dans ce cas puisque les contenants sont en plastique dans cette synthèse.

#### **3.2.1.2 Nettoyage des substrats**

La procédure de nettoyage pour les substrats est la même que pour les flacons à la section 3.1.1 mais avec une étape de plus. En effet, pour que la solution colle bien aux substrats, il faut faire un traitement au plasma d'ozone. Il s'agit d'un traitement connu et souvent utilisé qui élimine les résidus restants à la surface des substrats. Typiquement, un traitement par plasma d'ozone de 10 minutes est assez. Une fois que le traitement est appliqué, les substrats sont placés dans leur contenants respectifs. Il est très important de les placer dans leur contenant avec la face non-traitée au plasma et de les manipuler avec des pinces pour éviter les contaminations. Par la suite, on place les contenants et les substrats dans la boîte à gants.



### 3.2.2 Mélange des produits pour les couches minces

Pour commencer, on place un flacon sur la plaque magnétique. Ensuite, on pèse 50.3 mg de (NBT)I et 57.6 mg de  $\text{PbI}_2$  qu'on met dans le flacon avec une spatule. En utilisant la pipette ajustable, on rajoute 250  $\mu\text{l}$  de solvant DMSO. L'agitateur et la plaque magnétique sont utilisés ensuite pour mélanger la solution de la même façon qu'à la section 3.1.2 jusqu'à obtenir une solution homogène. Juste après, la solution est insérée dans la boîte à gants pour faire le dépôt des couches minces.

### 3.2.3 Dépôt des couches minces

Normalement à cette étape, on a un flacon avec une solution homogène ainsi que des substrats nettoyés avec leur contenant entreposés dans la boîte à gants. Pour la suite des choses, on a besoin d'une plaque chauffante pour faire un traitement thermique ainsi que d'un appareil de dépôt à la tournette (spin-coat) qui servira à appliquer uniformément la solution sur le substrat. Il y a deux principales étapes : on utilise le dépôt à la tournette et après on recuit le substrat sur la plaque chauffante afin qu'une cohésion se forme entre le substrat et la solution.

Tout d'abord, on démarre la plaque chauffante et on fixe la température à 100 C°. C'est ici que le fait d'avoir plusieurs substrats est utile puisque c'est l'étape la plus difficile. Ensuite, on prend un des substrats avec une pince et on le met sur la plaque de dépôt à la tournette (spin-coater). Il s'agit d'une machine qui crée un vide en dessous du substrat pour le tenir en place avec un moteur qui le fait tourner rapidement dans le but d'appliquer la solution uniformément sur le substrat. En utilisant une pipette, on applique quelques gouttes de la solution sur le substrat. Afin que la solution soit uniforme lors de l'utilisation du dépôt à tournette, il est recommandé d'avoir une certaine méthode pour déposer les gouttes. Cela augmente les chances d'obtenir des couches minces uniformes. Durant cette synthèse, quatre gouttes furent placées à chaque coin du substrat avec une cinquième goutte au centre. Le même processus fut appliqué pour les quatre substrats. Après ça, le dépôt à tournette est utilisée pendant 30 s à 3000 tours par minute.

Ensuite, les substrats sont déposés sur la plaque chauffante avec une pince en faisant attention à ne pas toucher la surface où la solution fut appliquée. Il suffit de laisser les substrats sur la plaque pendant 5 minutes à  $100\text{ C}^\circ$  pour que la recuisson se produise. Si la procédure est bien respectée, il devrait y avoir une couche mince orange formée sur les substrats. Pendant cette synthèse, deux des quatre substrats ont eu des couches minces homogènes. Les deux autres tentatives ont échoué puisque la couche mince n'était pas uniforme après le traitement thermique, ce qui est observé par les mesures d'absorption à la figure 3.5.

Finalement, après le processus de recuisson, on place les substrats dans leur contenant et on l'entoure de papier aluminium afin que la lumière ne passe pas dans le but d'éviter la dégradation des échantillons. Tout comme les monocristaux, les échantillons doivent être entreposés dans la boîte à gants. La figure 3.3 illustre de quoi ont l'air les couches minces de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  obtenues après la synthèse.

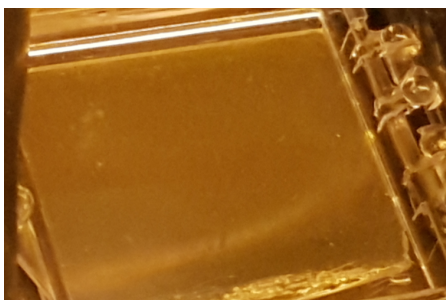


FIGURE 3.3 Couches minces de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  synthétisées en solution. L'échelle pour ces échantillons est d'environ 2.5 cm de côté.

Les couches minces obtenues, tel qu'illustré à la figure 3.3, sont oranges. Cette couleur provient du mélange des poudres de  $\text{PbI}_2$  avec le  $(\text{NBT})\text{I}$  et le solvant DMSO. Il s'agit d'un premier indicateur que la réaction chimique s'est bien formée.

### 3.3 Structure des monocristaux de $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$

Dans cette section, la structure des échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  sera discutée plus en détails. La figure 3.4 illustre la structure selon chacun des axes cristallins.

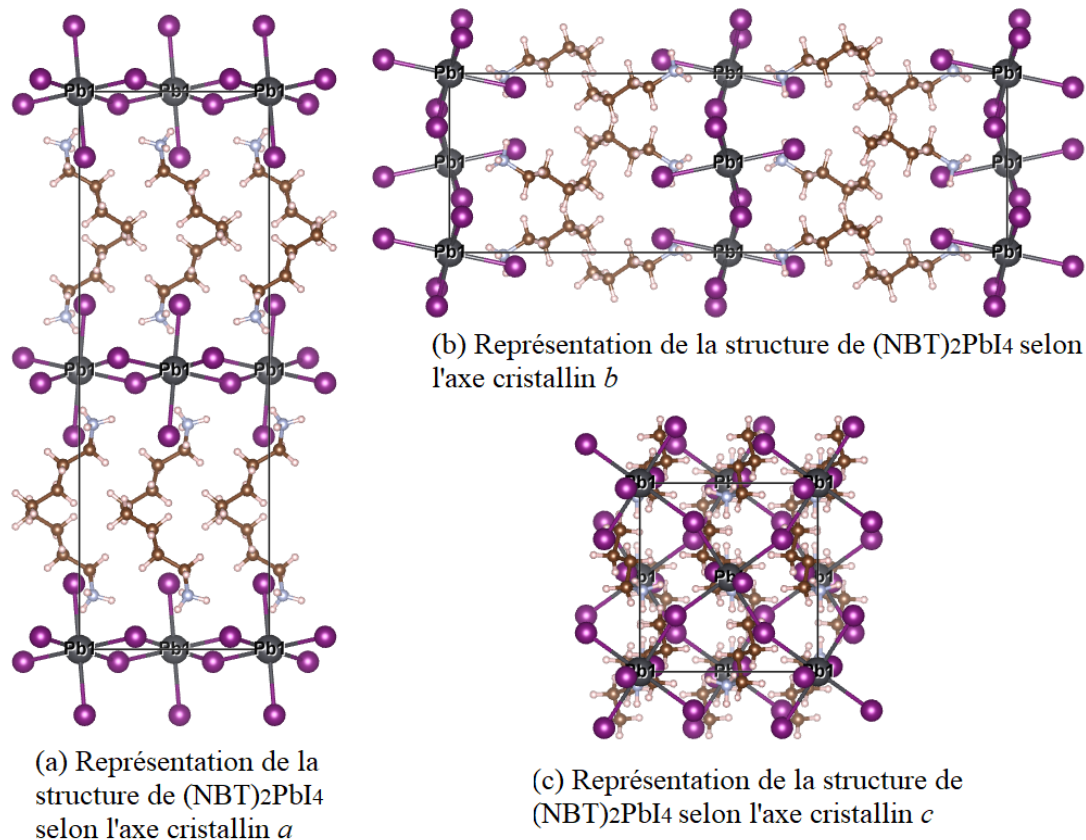


FIGURE 3.4 Structure du pérovskite  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  selon les axes cristallins

En observant la figure 3.4, on voit que la structure est composée d'un étage inorganique  $n=1$  avec des atomes de Pb centrés et entourés par des atomes de I. Cette structure est répétée sur chaque étage qui est séparé par la partie organique. Cette partie organique tire sur les étages de la partie inorganique causant une inclinaison des octaèdres. Ces figures ont été obtenues à partir du logiciel VESTA qui génère la structure cristalline en fonction de données obtenues par mesure de diffraction de rayons X (XRD) à température pièce (RT). Ainsi, on a aussi accès aux paramètres de maille de la cellule ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) ainsi qu'à

TABLEAU 3.I. Paramètres de maille des échantillons monocristallins du pérovskite 2D  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
Synthèse	8.4905±0.0005	9.0036±0.0005	26.458±0.002	2022.6±0.2
Littérature [17]	8.8854	8.6249	27.459	2104.3

son volume qui sont utiles pour confirmer la validité de l'échantillon par rapport à ce qui est rapporté dans la littérature. Les paramètres de maille sont affichés au tableau 3.I. Il y a quand même une différence non-négligeable pour les paramètres de maille par rapport à ce qui fut établi dans l'article de Cortecchia & al.[17]. Les différences sont dues au fait que les pérovskites ont été faits en solution et que les quantités utilisées sont très petites ( $\mu\text{l}$ ). Les solutions sont très volatiles et les conditions expérimentales du laboratoire, telles que le taux d'humidité et la température, ont une influence sur le processus de cristallisation et les réactions chimiques. Puisqu'il est difficile de reproduire exactement ces mêmes conditions d'un laboratoire à un autre, un changement des paramètres de maille est possible. Cependant, les mesures d'absorption à la section 3.4 et la structure obtenue avec la bonne composition chimique illustrent qu'il s'agit bien du pérovskite 2D  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ .

### 3.4 Absorption

En plus d'avoir les paramètres de maille comparés avec la littérature, la qualité des films fut aussi vérifiée avec des mesures d'absorption à la figure 3.5.

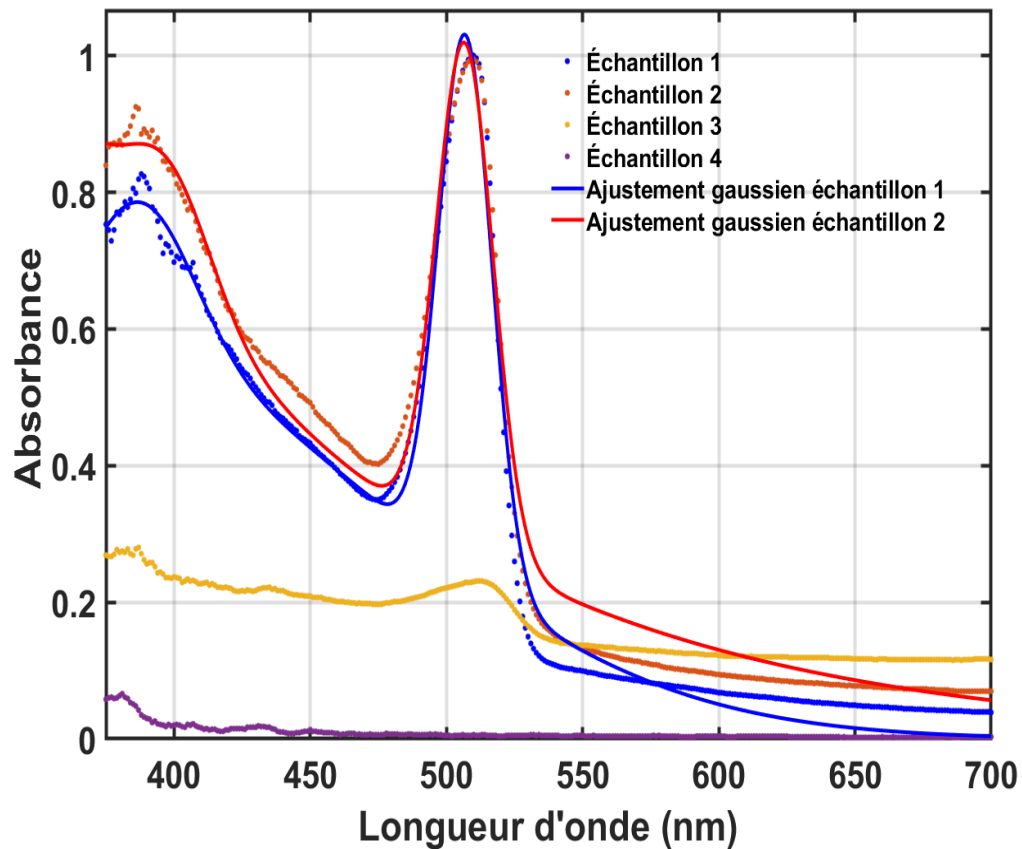


FIGURE 3.5 Absorption des 4 couches minces de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  synthétisées. Les échantillons 1 et 2 ont bien fonctionné lors du dépôt à la tournette et par recuisson puisqu'on voit bien leur pic caractéristique. Les échantillons 3 et 4 ont un signal très faible en absorption puisque le dépôt n'a pas bien fonctionné durant la synthèse. Un ajustement gaussien fut effectué pour les échantillons 1 et 2.

La figure 3.5 illustre des spectres d'absorption pour les 4 échantillons synthétisés. On voit clairement que les échantillons 3 et 4 n'ont pas le pic caractéristique attendu de ce type de pérovskite selon la littérature tandis qu'il est bien présent pour les échantillons 1 et 2, tel que vu dans l'article Cortecchia & al. [17] ainsi que dans Safdari & al. [84]. Selon les ajustements gaussiens, le pic d'absorption caractéristique se trouve à  $(510 \pm 1)$  nm. Aucun ajustement n'a été fait sur les échantillons 3 et 4 puisque le signal en absorption est très faible. L'échantillon 3 a un pic à 510 nm qui est beaucoup plus faible en intensité que celui des échantillons 1 et 2. Le pic est absent pour l'échantillon

4. Expérimentalement, cela est dû au fait que lors de la synthèse des couches minces, le dépôt à tournette n'a pas uniformisé la solution sur le substrat. Ainsi, pendant le recuit sur la plaque chauffante, les couches minces qui se sont formées n'avaient pas une surface orange uniforme. En effet, des zones beaucoup plus claires furent observées, ce qui change le spectre d'absorption résultant, admettant ainsi des couches minces mal synthétisées. Ces mesures furent prises en utilisant un spectromètre Ocean Optics USB-650 Red Tide couplé à une fibre optique en utilisant de la lumière blanche. Le programme SpectraSuite fut utilisé pour enregistrer les données.

La conception des échantillons de  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  est similaire. Les différences principales résident dans le fait que le phenylethylammonium est utilisé à la place du n-butylammonium, ce qui change aussi les quantités utilisées dans les mélanges. Cependant, les procédures de nettoyages et de mélanges sont similaires. Pour plus d'informations, les quantités utilisées sont aussi expliquées dans la partie de la conception des échantillons des deux articles aux chapitres 6 et 7.

## CHAPITRE 4

### THÉORIE ET CONCEPTS PHYSIQUES

Ce chapitre traitera surtout des concepts physiques théoriques utiles pour bien comprendre les mesures réalisées dans ce projet de recherche. Il y aura d'abord une introduction de l'effet Raman suivit d'une présentation théorique afin bien comprendre le processus optique. Les diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes seront aussi traitées. De plus, une section expliquant les propriétés électroniques des pérovskites 2D est aussi incluse dans ce chapitre.

#### 4.1 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode de mesure très répandue et utile aujourd'hui afin de révéler les propriétés structurales d'une molécule. Dans ce qui suit, des détails théoriques seront expliqués.

##### 4.1.1 Processus physique

Lorsqu'un photon est envoyé sur une molécule, il peut interagir avec cette dernière ou simplement passer au travers. Dans le cas d'une interaction, il y a plusieurs choses qui peuvent se passer. En effet, si le photon a assez d'énergie pour faire passer la molécule de son état fondamental à un état excité, alors le photon sera absorbé et excitera la molécule à un niveau d'énergie plus élevé. On parle alors d'un processus d'absorption. La diffusion se produit lorsqu'il y a eu une interaction avec la molécule mais sans nécessairement avoir l'énergie pour passer à un autre état. Dans ce cas, les photons sont alors diffusés et passent par des états virtuels, qui ne sont pas des états excités de la molécule en question [87].

### 4.1.2 Théorie de la diffusion Raman

Afin d'avoir de la diffusion, il suffit d'illuminer échantillon avec une lumière monochromatique. Ainsi, une certaine partie de la lumière envoyée sera diffusée par cet échantillon selon un angle solide qui dépend de la surface illuminée. Dans ce genre d'expériences, il y a deux types de diffusion possibles : la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

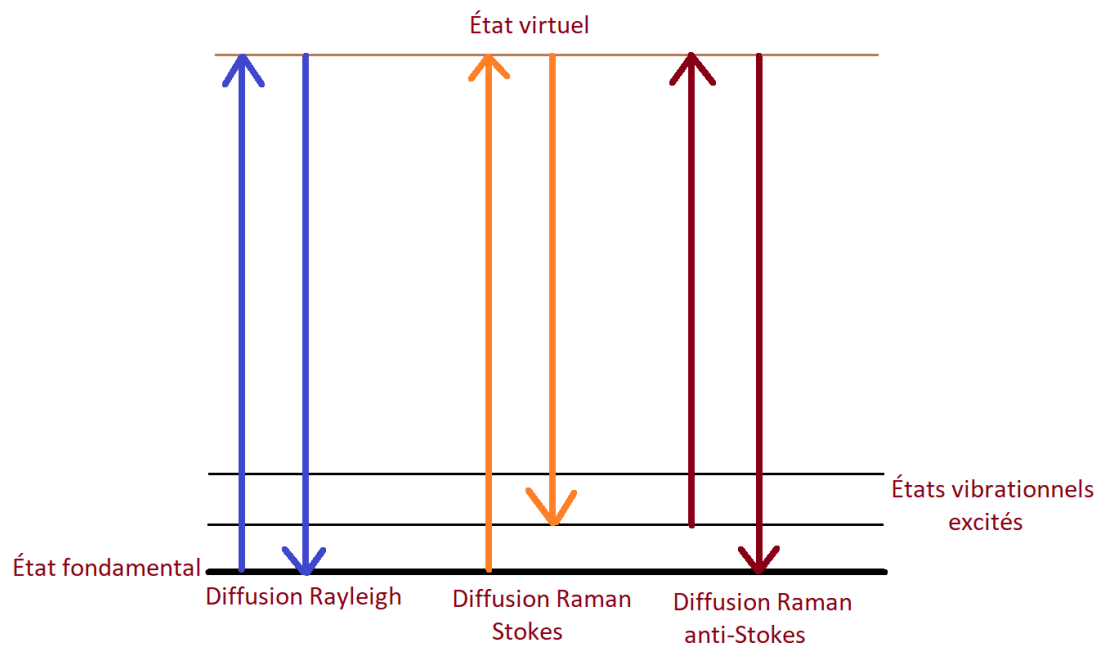


FIGURE 4.1 Représentation des processus de diffusion

La diffusion Rayleigh est simplement la diffusion de la lumière qui réémet au même nombre d'onde que celui envoyé. Cependant, dans le cas de la diffusion Raman, la lumière change de nombre d'onde. On peut donc écrire l'équation suivante :

$$\tilde{\nu}' = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_m, \quad (4.1)$$

où  $\tilde{\nu}'$  représente le nombre d'onde total,  $\tilde{\nu}_0$  est le nombre d'onde de la lumière mono-



chromatique envoyée (Rayleigh) et  $\tilde{\nu}_m$  représente le nombre d'onde provenant de la diffusion Raman. Le  $\tilde{\nu}_m$  décrit des transitions entre des niveaux d'énergies vibrationnelles et rotationnelles. C'est ce qui est appelé la diffusion Raman. Lorsqu'on regarde un spectre Raman, il est important de comprendre que la diffusion Rayleigh est beaucoup plus intense que la diffusion Raman. Si le détecteur utilisé n'est pas assez sensible, il peut être difficile de les séparer. De plus, il y a deux types de diffusion Raman : Stokes et anti-Stokes. Tel qu'illustré à la figure 4.1, la diffusion Rayleigh passe par un état virtuel mais revient à l'état fondamental. Elle n'excite pas la molécule, ce qui se traduit par le même nombre d'onde que le laser, impliquant une différence d'énergie nulle, et donc un  $\Delta\nu$  de 0. À son intensité maximale, il s'agit du  $\tilde{\nu}_0$  sur un spectre Raman. Il arrive que certains spectres soient présentés sous forme de décalage Raman. Le point 0 de ce spectre est alors essentiellement la raie laser. Il s'agit d'un processus élastique puisque l'énergie des photons diffusés est la même que celle des photons émis par la source de lumière. Dans le cas de la diffusion Stokes, la molécule absorbe un photon, passe par un état virtuel et réémet un photon d'énergie plus petite que celui absorbé. Pour qu'une diffusion Raman anti-Stokes se produise, le photon réémis doit avoir une énergie plus grande que celui absorbé par la molécule. En observant la figure 4.1, lorsque la molécule est excitée dans un état vibrationnel, une partie de l'énergie du photon a servi à activer ce mode. Ainsi, ce qui est réémis aura une énergie plus petite. Cependant, si ce qui est réémis à une énergie plus grande, cela signifie que de l'énergie fut enlevée d'un mode présent dans la molécule. Généralement, les pics Raman anti-Stokes sont beaucoup moins présents que les pics Stokes puisqu'il y a moins de population d'états vibrationnels excités dans un équilibre thermique [8]. Dans ce cas, il s'agit de processus inélastiques. En termes d'interaction lumière-matière, la lumière incidente interagit dans une molécule en créant un moment dipolaire. Dû à la nature du champ électrique, le moment dipolaire a une oscillation. L'oscillation du champ électrique produit par la source de lumière peut être décrite par l'équation 4.2 [96] :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (4.2)$$

où  $E_0$  est l'amplitude de l'oscillation,  $\nu_0$  est la fréquence de la source de lumière et  $t$  est le temps. Le moment dipolaire oscille aussi puisqu'il dépend du champ électrique tel que vu à l'équation 4.3 :

$$\mu = pE = pE_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (4.3)$$

avec  $p$  qui représente la polarisabilité de la molécule. En prenant une molécule qui vibre avec une certaine fréquence, le déplacement d'un atome de cette même molécule par rapport à sa position initiale peut être décrit par l'équation 4.4 :

$$q_k = q_k^0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (4.4)$$

où  $q_k^0$  est l'amplitude du déplacement et  $\nu_m$  est la fréquence de la vibration en réponse au champ électrique incident. De plus, le terme de polarisabilité de la molécule peut être développé avec une série de Taylor à l'équation 4.5 :

$$p = p_0 + \sum_k \left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=q_j=0} q_i q_j + \dots \quad (4.5)$$

Puisqu'on se trouve dans une molécule, le déplacement vibrationnel  $q_k$  est très petit et on peut négliger les termes après le deuxième ordre. Ainsi, l'équation 4.3 peut être développée en utilisant l'équation 4.5 pour obtenir deux termes à l'équation 4.6 :

$$\mu = p_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \sum_k \left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_m t). \quad (4.6)$$

À partir de ça, on cherche à séparer les différentes contributions de la diffusion. On peut utiliser une identité trigonométrique pour développer le second terme de l'équation 4.6 et retrouver les contributions. Donc en considérant le second terme et l'identité trigonométrique  $\cos \theta \cos \phi = \frac{1}{2} (\cos(\theta - \phi) + \cos(\theta + \phi))$  on obtient :

$$\begin{aligned}
& \sum_k \left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_m t) \\
&= \sum_k \left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k E_0 \left\{ \frac{1}{2} \left( \cos(2\pi \nu_0 t - 2\pi \nu_m t) + \cos(2\pi \nu_0 t + 2\pi \nu_m t) \right) \right\}.
\end{aligned} \tag{4.7}$$

En réarrangeant les termes, on obtient l'équation 4.8 :

$$\begin{aligned}
\mu &= p_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \\
&+ \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k E_0 \left\{ \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) \right\}.
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Cette équation contient trois termes. Le premier terme représente la diffusion de Rayleigh. Les deux autres représentent la contribution Raman. Le terme  $\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t)$  représente l'énergie vibrationnelle qui va à une énergie plus élevée que son énergie initiale. C'est la contribution de la diffusion Raman Stokes. Le terme  $\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t)$  est la contribution anti-Stokes de la diffusion Raman où l'énergie vibrationnelle diminue par rapport à son énergie initiale. En analysant plus en détails l'équation 4.8, on voit que la seconde partie de l'équation dépend d'une dérivée partielle. Cela impose une condition pour avoir des modes vibrationnels actifs :

$$\left( \frac{\partial p}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} \neq 0. \tag{4.9}$$

Si la condition de l'équation 4.9 n'est pas respectée, il n'y aura pas de diffusion Raman. Seulement la diffusion Rayleigh sera visible. Ainsi, il n'y aura pas de modes vibrationnels et donc le déplacement  $q_k$  sera nul. Cette approche[96] est utile pour voir la contribution des différents processus dans la diffusion. Cependant, elle n'explique pas pourquoi la diffusion anti-Stokes est moins susceptible d'arriver que la diffusion Stokes. Pour cela, il faut utiliser une approche quantique. Dans ce cas, une énergie vibrationnelle discrète est utilisée :

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) v_m, \quad (4.10)$$

où  $\varepsilon_v$  est l'énergie vibrationnelle,  $v$  représente un nombre quantique vibrationnel et  $v_m$  est aussi un nombre quantique vibrationnel lié à la molécule. Ainsi, les énergies de transition seront définies par  $\Delta v = 1, 2, 3, \text{etc.}$ . D'un point de vue quantique, la transition d'énergie  $\Delta v = 1$  est beaucoup plus probable que les autres puisque le changement d'énergie de cette transition est petit. Dans ce contexte, la population des molécules ayant une énergie vibrationnelle  $\varepsilon_v$  évolue en fonction d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, l'intensité de Raman Stokes et anti-Stokes est corrélée avec le nombre de molécules qui subissent une transition, illustré à l'équation 4.11 [96] :

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left( \frac{v_0 - v_m}{v_0 + v_m} \right)^4 \frac{N_v}{N'_v} = \left( \frac{v_0 - v_m}{v_0 + v_m} \right)^4 \exp \left( \frac{\varepsilon_v - \varepsilon'_v}{kT} \right), \quad (4.11)$$

où  $N_v$  et  $N'_v$  représentent le nombres de molécules avant et après une transition,  $\varepsilon_v$  et  $\varepsilon'_v$  représentent le niveau d'énergie des molécules avant et après une transition,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. L'équation déterminant le rapport d'intensité Stokes et anti-Stokes fut prouvée théoriquement et expérimentalement avec des échantillons de tétrachlorure de carbone en 1929 dans l'article de L.S. Ornstein et J. Rekveld [75]. En utilisant la loi de Maxwell-Boltzmann, ils sont parvenus à calculer le rapport entre les pics. Ainsi, leur hypothèse de départ va comme ceci : on considère une radiation ayant une fréquence  $v$ , typiquement un laser, qui frappe une molécule qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans ce cas, l'effet Raman sur cette molécule se traduit par une augmentation ou une diminution de fréquence  $v_i$ . Cette fréquence est déterminée par la différence entre les deux niveaux d'énergie  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$  :

$$v_i = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{h}, \quad (4.12)$$

où  $h$  est la constante de Planck. Les intensités Raman avec des fréquences  $v - v_i$  (Stokes) et  $v + v_i$  (anti-Stokes) peuvent être exprimées par les équations suivantes :

$$\begin{cases} h(\nu - \nu_i)\rho(\nu)N_1B_{12}d\nu \\ h(\nu + \nu_i)\rho(\nu)N_2B_{21}d\nu, \end{cases} \quad (4.13)$$

où  $\rho(\nu)$  représente la densité radiative,  $N_1$  et  $N_2$  représentent nombre de molécules dans les niveaux 1 et 2,  $B_{12}$  et  $B_{21}$  représentent la probabilité de transition de passer du niveau 1 au niveau 2 et inversement. Par la suite, en admettant une distribution de Maxwell-Boltzmann pour le nombre de molécules dans les niveaux 1 et 2, on a les relations suivantes :

$$\begin{cases} N_1 = g_1 e^{-\epsilon_1/kT} \\ N_2 = g_2 e^{-\epsilon_2/kT}, \end{cases} \quad (4.14)$$

où  $g_1$  et  $g_2$  sont les niveaux de dégénérescence. En utilisant les équations de 4.14 dans les équations de 4.13, il en résulte les relations suivantes :

$$\begin{cases} h(\nu - \nu_i)\rho(\nu)g_1B_{12}e^{-\epsilon_1/kT}d\nu \\ h(\nu + \nu_i)\rho(\nu)g_2B_{21}e^{-\epsilon_2/kT}d\nu. \end{cases} \quad (4.15)$$

Ensuite, afin d'obtenir le rapport des intensités dans sa forme connue, il faut bien comprendre ce que les termes  $g_1B_{12}$  et  $g_2B_{21}$  impliquent physiquement. On doit donc utiliser la loi de Wien d'un corps noir afin de définir la densité de radiation :

$$\rho(\nu) = \left(\frac{8\pi}{c^3}\right)\nu^2 e^{-h\nu/kT}. \quad (4.16)$$

S'il y a présence de l'effet Raman, la fréquence  $\nu$  est changée par l'effet Stokes et anti-Stokes avec  $\nu - \nu_i$  et  $\nu + \nu_i$ ,  $\nu_i$  étant la fréquence de transition. Cela implique que les probabilités de transition  $B_{12}$  et  $B_{21}$  dépendent de la fréquence  $\nu$ . On peut donc définir une quantité de quanta qui disparaît de la fréquence  $\nu$  donnée lors des transitions des niveaux d'énergie :

$$\rho(\nu)\left(B_{12}(\nu)N_1 + B_{21}(\nu)N_2\right). \quad (4.17)$$

Cependant, il ne faut pas oublier que puisqu'on considère un système à l'équilibre, cette perte doit se refléter par un effet Stokes et anti-Stokes impliquant que :

$$\rho(\nu) \left( B_{12}(\nu) N_1 + B_{21}(\nu) N_2 \right) = \rho(\nu + \nu_i) B_{12}(\nu + \nu_i) N_1 + \rho(\nu - \nu_i) B_{21}(\nu - \nu_i) N_2. \quad (4.18)$$

L'équation 4.18 à l'équilibre peut être développée utilisant la loi de Wien 4.16 ainsi que les équations 4.14 :

$$\begin{aligned} & \left( \frac{8\pi}{c^3} \right) \nu^2 e^{-h\nu/kT} \left\{ B_{12}(\nu) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + B_{21}(\nu) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \right\} \\ &= \left( \frac{8\pi}{c^3} \right) \left\{ (\nu + \nu_i)^2 e^{-h(\nu + \nu_i)/kT} B_{12}(\nu + \nu_i) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \right. \\ & \quad \left. + (\nu - \nu_i)^2 e^{-h(\nu - \nu_i)/kT} B_{21}(\nu - \nu_i) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \right\}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

En distribuant les termes, on obtient donc :

$$\begin{aligned} & \nu^2 e^{-h\nu/kT} B_{12}(\nu) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \nu^2 e^{-h\nu/kT} B_{21}(\nu) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \\ &= (\nu + \nu_i)^2 e^{-h\nu/kT} e^{-h\nu_i/kT} B_{12}(\nu + \nu_i) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \\ & \quad + (\nu - \nu_i)^2 e^{-h\nu/kT} e^{h\nu_i/kT} B_{21}(\nu - \nu_i) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

De plus, l'équation 4.12 est utile pour simplifier l'équation précédente en remplaçant les termes exponentiels en  $\nu_i$  :

$$\begin{aligned} & \nu^2 e^{-h\nu/kT} B_{12}(\nu) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \nu^2 e^{-h\nu/kT} B_{21}(\nu) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \\ &= (\nu + \nu_i)^2 e^{-h\nu/kT} e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} B_{12}(\nu + \nu_i) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \\ & \quad + (\nu - \nu_i)^2 e^{-h\nu/kT} e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} B_{21}(\nu - \nu_i) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Ainsi, certains termes exponentiels  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  s'annulent du côté droit de l'équation 4.21 :

$$\begin{aligned}
& e^{-hv/kT} \left\{ v^2 B_{12}(v) g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + v^2 B_{21}(v) g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \right\} \\
& = e^{-hv/kT} \left\{ (v + v_i)^2 e^{-\varepsilon_2/kT} B_{12}(v + v_i) g_1 + (v - v_i)^2 e^{-\varepsilon_1/kT} B_{21}(v - v_i) g_2 \right\}. \quad (4.22)
\end{aligned}$$

En multipliant des deux côtés par  $e^{\varepsilon_2/kT}$  on a :

$$\begin{aligned}
& v^2 \left\{ B_{12}(v) g_1 e^{-\varepsilon_2/kT} e^{-\varepsilon_1/kT} + B_{21}(v) g_2 e^{\varepsilon_2/kT} e^{-\varepsilon_2/kT} \right\} \\
& = (v + v_i)^2 e^{\varepsilon_2/kT} e^{-\varepsilon_2/kT} B_{12}(v + v_i) g_1 + (v - v_i)^2 e^{\varepsilon_2/kT} e^{\varepsilon_1/kT} B_{21}(v - v_i) g_2. \quad (4.23)
\end{aligned}$$

On peut réarranger les termes en utilisant encore une fois l'équation 4.12 pour finalement obtenir :

$$\begin{aligned}
& v_2 \left\{ g_2 B_{21}(v) + g_1 B_{12}(v) e^{hv_i/kT} \right\} \\
& = (v + v_i)^2 B_{12}(v + v_i) g_1 + (v - v_i)^2 g_2 B_{21}(v - v_i) e^{hv_i/kT}. \quad (4.24)
\end{aligned}$$

À partir de l'équation 4.24, on a donc :

$$\begin{cases} v^2 g_2 B_{21}(v) = (v + v_i)^2 g_1 B_{12}(v + v_i) \\ v^2 g_1 B_{12}(v) = (v - v_i)^2 g_2 B_{21}(v - v_i). \end{cases} \quad (4.25)$$

Les équations 4.25 sont des équations fonctionnelles, c'est-à-dire que les inconnues de ces équations sont représentées par des fonctions. Elles peuvent être satisfaites par :

$$\begin{cases} g_1 B_{12}(v) = \frac{\beta_i}{v^2} \\ g_2 B_{21}(v - v_i) = \frac{\beta_i}{(v - v_i)^2}. \end{cases} \quad (4.26)$$

En supposant qu'on est en résonance, les probabilités de transition du niveau 1 au niveau 2 et inversement sont égales, en incluant leurs facteurs de dégénérescence. Donc,

$g_1 B_{12}(\nu) = g_2 B_{21}(\nu)$ . Ainsi, en faisant le rapport des deux équations 4.15 et en utilisant les équations fonctionnelles à 4.26 avec l'équation 4.12, beaucoup de termes s'annulent et on retrouve l'équation connue du rapport des intensités Stokes et anti-Stokes :

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left( \frac{\nu - \nu_i}{\nu + \nu_i} \right) e^{h\nu_i/kT}. \quad (4.27)$$

## 4.2 Règles de sélection et couplage électron-phonon

Lorsqu'on parle de diffusion Raman, il est important de discuter aussi des règles de sélection. Dans la spectroscopie Raman, les règles de sélection établissent les transitions d'énergie permises dans un certain cristal. Dans un spectre Raman, ces transitions sont reflétées par la présence ou non d'un pic Raman, qui est généralement identifié à un mode de vibration, de rotation ou de translation du cristal. Dépendamment du cristal étudié, les règles de sélection varient. Ainsi, pour prédire les transitions permises ou non, il faut bien connaître la structure du cristal ainsi que toutes les symétries. Pour qu'un mode normal vibrationnel soit actif sur un spectre Raman, il faut qu'il y ait un changement de la polarisabilité dans le cristal. Les vibrations atomiques d'un cristal sont associées à des phonons, ce qui sont aussi liés au niveau d'énergie du système. En suivant le développement tiré du livre de Richard C. Powell [80], l'Hamiltonien d'interaction pour un couplage électron-phonon peut être décrit par l'équation suivante :

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_q V_q S_q + \dots, \quad (4.28)$$

où  $V_q$  est un coefficient de couplage électron-phonon et  $S_q$  est une coordonnée du mouvement vibrationnel. Le paramètre  $q$  est utilisé pour décrire un phonon spécifique. Dans un contexte de cristal périodique, on considère simplement les vibrations dans la maille élémentaire. Ainsi, les phonons sont représentés par des oscillateurs harmoniques. La solution de l'équation de Schrödinger pour des oscillateurs harmoniques est représentée par des polynômes d'Hermite d'ordre  $n$ , qui représente un nombre quantique vibrationnel du système étudié. On peut représenter la fonction d'onde d'un certain mode normal



$q$  par l'équation 4.29 :

$$\psi_n(q) = N e^{(1/2)a^2 q^2} H_n(aq), \quad (4.29)$$

où  $H_n$  représente les polynômes d'Hermite,  $N$  est une constante de normalisation et  $a$  est décrit par l'équation 4.30,

$$a = \sqrt{\omega/\hbar}. \quad (4.30)$$

Par exemple, les trois premières valeurs du polynôme d'Hermite sont décrites par les équations suivantes :

$$H_0(x) = 1, H_1(x) = 2x, H_2(x) = 4x^2 - 2. \quad (4.31)$$

Ainsi, pour la fonction d'onde à l'équation 4.29, le paramètre  $n$  représente le niveau d'énergie du mode normal  $q$ . La fonction d'onde totale du système peut être décrite par une équation qui tiens compte des contributions vibrationnelles et électroniques :

$$\Psi = |\psi_{el}\rangle |n_1\rangle |n_2\rangle |n_3\rangle \dots |n_q\rangle, \quad (4.32)$$

avec  $n_q$ , le nombre d'occupation des phonons. La coordonnée  $S_q$  est décrite par des opérateurs d'annihilation et de création :

$$S_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_q}} \left( b_q + b_{-q}^\dagger \right). \quad (4.33)$$

Ces opérateurs sont décrits par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} b_q |n_q\rangle &= \sqrt{n_q} |n_q - 1\rangle, \\ b_q^\dagger |n_q\rangle &= \sqrt{n_q + 1} |n_q + 1\rangle. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Ainsi, d'après l'équation 4.34, l'opérateur  $b_q$  annihile un mode normal vibrationnel  $q$  et l'opérateur  $b_q^\dagger$  crée un mode normal vibrationnel  $-q$ . Avec la seconde quantification,

l'interaction électron-phonon est décrite par l'équation suivante :

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_q V_q \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_q}} (b_q + b_{-q}^\dagger). \quad (4.35)$$

Provenant de la règle d'or de Fermi en utilisant la théorie des perturbations dépendante du temps, l'équation 4.36 décrit le taux de transition d'un état à un autre :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | H_{ep} | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f, \quad (4.36)$$

où  $\rho_f$  est la densité d'états finale,  $\Psi_i$  et  $\Psi_f$  représentent l'état initial et final de la transition. À partir de ces informations et des opérateurs de création et d'annihilation, la transition d'énergie provenant de l'absorption d'un certain phonon  $q$  peut être décrite par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} w^{abs} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2Mv^2} \right) |\langle \Psi_f^{el} | V_q | \Psi_i^{el} \rangle|^2 |\langle n_q - 1 | b_q | n_q \rangle|^2 \rho_f \\ &= \left( \frac{3\omega_q^3}{2\pi\rho v^5\hbar} \right) n_q |\langle \Psi_f^{el} | V_q | \Psi_i^{el} \rangle|^2, \end{aligned} \quad (4.37)$$

où  $\rho = M/V$ , soit la masse divisée par le volume. Inversement, une transition d'énergie provenant de l'émission d'un certain phonon  $q$  est décrite par :

$$w^{em} = \left( \frac{3\omega_q^3}{2\pi\rho v^5\hbar} \right) (n_q + 1) |\langle \Psi_f^{el} | V_q | \Psi_i^{el} \rangle|^2. \quad (4.38)$$

Les règles de sélection justifient si les transitions, définies par les équations précédentes, sont possibles ou non dans un cristal linéaire périodique. Dans le contexte de mesures Raman expérimentales, cela se traduira par des modes qui sont actifs en Raman ou non.

### 4.3 Propriétés excitoniques dans les pérovskites hybrides

Tel que mentionné à la fin du chapitre 2 dans la section 2.2.5, le confinement quantique et diélectrique augmente considérablement l'énergie de liaison des excitons et leur bande d'énergie interdite. En effet, il a été stipulé dans la littérature que les pérovskites 2D ayant un paramètre  $n=1$  ont une énergie de liaison des excitons de plus de 150 meV [94]. Selon l'article de Straus & al. [94], le confinement quantique dans ces pérovskites 2D change leur bande de valence et de conduction par un facteur  $\hbar\pi^2/2m_{e,h}d^2$ , où  $m_e$  et  $m_h$  représentent la masse de l'électron et du trou et  $d$  est l'épaisseur du puits quantique. De plus, il stipule aussi que l'énergie de liaison d'un exciton dans ces matériaux peut être estimée avec l'équation suivante :

$$E_B = \left( \frac{2}{d-1} \right)^2 E_{B,3D}, \quad (4.39)$$

où  $d$  représente la dimensionalité du système et  $E_{B,3D}$  est l'énergie de liaison des excitons dans les matériaux 3D dictée par 4.40,

$$E_{B,3D} = \left( \frac{1}{h_1} \right)^2 \left( \frac{m_{ex}}{m_0} \right) R_H, \quad (4.40)$$

avec  $h_1$  étant la constante diélectrique de la partie inorganique,  $R_H$  la constante de Rydberg,  $m_0$  la masse des électrons libres et  $m_{ex}$ . La masse réduite des excitons définie par :

$$m_{ex} = \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}. \quad (4.41)$$

En observant l'équation 4.39, on remarque que si le paramètre  $d$  est de 3, impliquant un système en 3 dimensions, alors  $E_B = E_{B,3D}$ , ce qui est un résultat évident. Dans le cadre de ce projet de recherche, les pérovskites 2D sont étudiés. Ainsi, pour ce type de cristaux, l'énergie de liaison des excitons est dictée par l'équation 4.42 :

$$E_{B,2D} = \left( \frac{2}{2-1} \right)^2 E_{B,3D} = 4 \left( \frac{1}{h_1} \right)^2 \left( \frac{m_{ex}}{m_0} \right) R_H. \quad (4.42)$$

Si un système en 1D est étudié, tel que montré à l'équation 4.43 , on se retrouve à avoir une énergie de liaison des excitons qui tend vers l'infini :

$$E_{B,1D} = \left( \frac{2}{1-1} \right)^2 E_{B,3D} \rightarrow \infty. \quad (4.43)$$

Dans ce projet de recherche, les matériaux 1D ne sont pas étudiés. L'équation 4.42 est celle qui est importante pour les pérovskites 2D. De plus le confinement diélectrique est un facteur important dans le changement des propriétés électroniques. Généralement dans les pérovskites 2D hybrides, il y a une couche avec une constante diélectrique  $\epsilon_a$  qui se trouve entre deux autres couches avec une constante diélectrique  $\epsilon_b < \epsilon_a$ . À cause de cela, la force électrostatique entre les charges qui possèdent une grande constante diélectrique augmente puisque le champ électrique provenant d'une charge s'étend dans la couche ayant une plus petite constante diélectrique [94]. Le changement des forces dans la couche ayant avec la grande constante diélectrique renormalise les niveaux d'énergie dans le système, ce qui change la bande d'énergie interdite et l'énergie de liaison des excitons dans le matériau. Le changement de l'énergie de liaison des excitons est trouvé en utilisant la théorie des perturbations de premier ordre avec un modèle qui suppose que les porteurs de charge sont confinés dans la partie inorganique du pérovskite, ce qui apporte une différence d'énergie dictée par l'équation suivante [94] :

$$\Delta E_B \approx 2 \left( \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a - \epsilon_b} \right) \left( \frac{q^2}{\epsilon_a \epsilon_0 d} \right) I, \quad (4.44)$$

où  $\epsilon_0$  représente la permittivité du vide,  $q$  est la charge fondamentale et  $I$  est un facteur de normalisation. Une des particularités des pérovskites hybrides 2D se trouve dans leur couplage électron-phonon qui est assez intense pour être vu dans des spectres optiques d'absorbance et de photoluminescence dû à la grande énergie de liaison des excitons, tel qu'illustré à la figure 4.2.

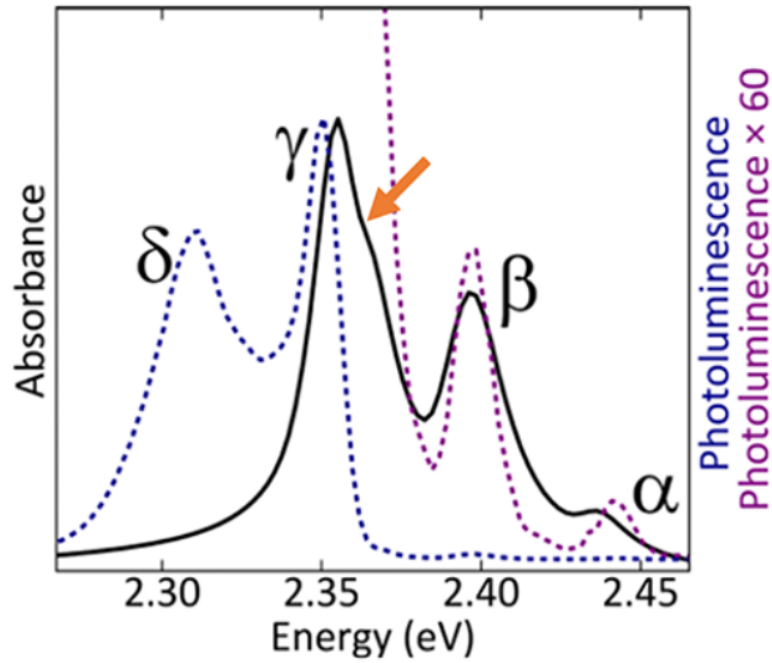


FIGURE 4.2 Spectres optiques du pérovskite hybride 2D  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  à 15 K. La courbe en noir représente l'absorption et la courbe en bleu représente la photoluminescence. Cette figure est tirée de l'article de [94].

Selon la figure 4.2, trois résonances en absorption sont présentes appelées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  séparées par  $\sim 40$  meV pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Des comportements semblables sont aussi visibles dans le spectre de la PL avec la même résonance centrale que  $\gamma$  que dans l'absorption. Ces observations sont confirmées par des calculs DFT qui prédisent cet écart de 40 meV [95] dû à la présence de phonons dans le cation organique.

#### 4.3.1 Le modèle d'Elliot

Le modèle de R. J. Elliot [22] est utilisé pour décrire de façon analytique l'absorption et la photoluminescence dans un matériau. Dans les pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques, il y a un confinement des porteurs de charges dans la couche inorganique, notamment à cause du grand confinement diélectrique mentionné à la section 4.3. Ainsi, le spectre d'absorption peut être analysé en utilisant le modèle d'Elliot pour des excitons de Wannier-Mott en deux dimensions [36, 73] :

$$\begin{aligned}
\alpha(\omega) &= \alpha_{exc} + \alpha_{cont} \\
&= \alpha_0 \left[ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4E_0}{(n-\frac{1}{2})^3} \text{sech} \left( \frac{\hbar\omega - E_G + \frac{E_0}{(n-1/2)^2}}{\Gamma_{ex}} \right) \right. \\
&\quad + \int_{E_G}^{\infty} \text{sech} \left( \frac{\hbar\omega - \varepsilon}{\Gamma_c} \right) \frac{2}{1 + \exp(-2\pi\sqrt{\frac{E_0}{\hbar\omega - E_G}})} \\
&\quad \left. \times \frac{1}{1 - (8\alpha m_{ex}/\hbar^4)(\varepsilon - E_G)} d\varepsilon \right], \tag{4.45}
\end{aligned}$$

où  $E_G$  est la bande d'énergie interdite,  $m_{ex}$  est la masse réduite de l'exciton représentée à l'équation 4.41,  $\varepsilon$  représente l'énergie,  $\Gamma_c$  et  $\Gamma_{ex}$  sont des paramètres d'élargissement des charges libres et des transitions excitoniques,  $\alpha_{exc}$  et  $\alpha_{cont}$  sont les contributions des transitions excitoniques discrètes et des charges libres dans le continuum, avec  $n$  étant une valeur discrète.

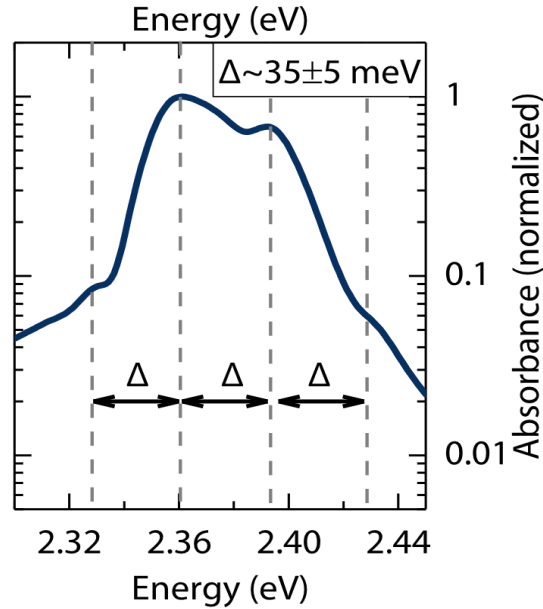


FIGURE 4.3 Spectre excitonique du pérovskite 2D  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  à 28 K. Quatre transitions excitoniques sont observées et séparées par une énergie  $\Delta$ . Cette figure est tirée de l'article de Neutzner & al. [73].

La largeur de la courbe est calculée avec une sécante hyperbolique selon les modèles de Saba & al. [83] avec les paramètres ajustés  $\Gamma_c$  et  $\Gamma_{ex}$ . Cependant, dans des matériaux complexes tels que les pérovskites hybrides 2D, ce modèle n'est pas suffisant. En effet, selon Neutzner & al. [73], il faut le modifier pour correspondre au comportement excitonique particulier de ce genre de cristal. En effet, dans le spectre d'absorption du pérovskite 2D (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, quatre transitions excitoniques distinctes furent détectées, tel qu'illustré à la figure 4.3. Afin de comprendre le comportement excitonique de ce cristal, il faut traiter les quatres transitions excitoniques de la figure 4.3 indépendamment. Pour que le modèle d'Elliot représente bien ce comportement, il faut induire une différence d'énergie  $\Delta$  entre les transitions. En conservant la première transition excitonique centrale  $E_B$ , on traite les trois autres avec un décalage en énergie  $\Delta$ . Selon l'article de Neutzner & al. [73], les décalages adoptés pour les trois autres transitions par rapport à la transition d'énergie la plus intense ( $E_B$ ) sont :

$$\begin{aligned} E_{B1} &= E_B - \Delta, \\ E_{B2} &= E_B - 2\Delta, \\ E_{B3} &= E_B + \Delta. \end{aligned} \tag{4.46}$$

Dans le modèle, la différence en énergie  $\Delta$  fut fixée à 35 meV, ce qui est comparable au décalage de 40 meV observé à la figure 4.2 d'absorption à 15 K de l'article de Straus & al. [94]. Les intensités relatives des quatre transitions sont traitées comme des paramètres à ajuster dans le modèle selon l'équation 4.47 [73] :

$$\alpha_{exc} = X_1 \alpha_{exc}(E_B) + X_2 \alpha_{exc}(E_B - \Delta) + X_3 \alpha_{exc}(E_B - 2\Delta) + X_4 \alpha_{exc}(E_b + \Delta). \tag{4.47}$$

L'équation 4.47 peut être simplifiée en utilisant l'équation 4.46 :

$$\alpha_{ex} = X_1 \alpha_{exc} E_B + X_2 \alpha_{exc} E_{B1} + X_3 \alpha_{exc} E_{B2} + X_4 \alpha_{exc} E_{B3}. \tag{4.48}$$

De plus, il faut aussi prendre en compte le fait que les pic excitoniques sont asymétriques (figure 4.3) et que les spectres d'absorption de ce type de cristaux sont fortement dépendants de la température. Pour cela, le formalisme de Franck-Condon est utilisé dans le modèle pour prendre en compte le couplage électron-phonon. Ainsi, des oscillations localisées sont considérées selon l'équation suivante [73] :

$$W(\omega) = W_0 \sum_n F_{0,n} f(\omega, n, \Gamma), \quad (4.49)$$

où  $W(\omega)$  représente l'oscillateur,  $W_0$  est l'intensité de la principale courbe excitonique,  $F_{0,n}$  est l'intégrale qui prend en compte les fonctions d'onde vibroniques du système représentée par  $e^{-S} S^n / n!$  avec  $S$  qui est le facteur de Huang-Rhys représentant la constante de couplage électron-phonon et  $f$  est la fonction du profil spectral (line-shape) déduite de l'équation 4.45. En considérant toutes les modifications précédentes apportées au modèle d'Elliot pour les pérovskites hybrides 2D, l'équation générale modifiée devient [73] :

$$\begin{aligned} \alpha(\hbar\omega) &= \alpha_{exc} + \alpha_{cont} \\ &= \alpha_0 \left( \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \sum_{j=2}^{j=4} \frac{X_j E_j}{(n - \frac{1}{2})^3} \sec \left( \frac{\hbar\omega - E_G + \frac{E_j}{(n - \frac{1}{2})^2}}{\Gamma_{exc}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{m_i} \frac{X_1 E_0}{(n - \frac{1}{2})^3} \sec \left( \frac{\hbar\omega - E_G + \frac{E_0}{(n - \frac{1}{2})^2}}{\Gamma_{exc}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \times \delta \left[ \hbar\omega - \left( E_G - \frac{E_0}{(n - \frac{1}{2})^2} \right) - \sum_i m_i \hbar\omega_i \right] \prod_i \frac{e^{-S} S^{m_i}}{m_i!} \right\} \\ &\quad \left. + \int_{E_G}^{\infty} \sec \left( \frac{\hbar\omega - \varepsilon}{\Gamma_c} \right) \frac{2}{1 + e^{-2\pi\sqrt{\frac{E_0}{\hbar\omega}}}} \times \frac{1}{\left[ 1 - \frac{\alpha 8 m_{exc}}{\hbar^4} (\varepsilon - E_G) \right]} d\varepsilon \right). \end{aligned} \quad (4.50)$$

En somme, l'équation 4.50 représente le modèle d'Elliot appliqué à des excitons de Wannier-Mott en deux dimensions avec les corrections provenant des quatre transitions excitoniques des équations 4.46 et 4.47, et en incluant le formalisme de Franck-Condon tenant compte du couplage électron-phonon. Dans ce contexte, les mesures Raman non-



résonantes pour les deux échantillons étudiés sont importantes pour trouver les énergies phononiques dominantes pour les fonction d'onde vibroniques et compléter le modèle d'Elliot modifié. Étudier ces matériaux en faisant des mesures Raman, de PL et d'absorption apporte donc beaucoup d'informations sur le comportement excitonique et le couplage électron-phonon.

#### 4.3.2 Formalisme de Fröhlich

Dans les pérovskites hybrides 2D où le couplage exciton-phonon est important, le formalisme de Fröhlich est utilisé pour comprendre le comportement de la photoluminescence en fonction de la température [73]. Il s'agit d'un modèle qui explique la largeur de la courbe spectrale de la PL en fonction de certains paramètres :

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \gamma_{LO} \left[ \frac{1}{\exp(E_{LO} - k_B T) - 1} \right], \quad (4.51)$$

où  $\Gamma_0$  est le paramètre d'élargissement de bande indépendant de la température,  $E_{LO}$  est l'énergie du phonon longitudinal optique,  $T$  est la température et  $\gamma_{LO}$  est le paramètre de couplage exciton-phonon. Selon les mesures de PL sur le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  dans l'article de Neutzner & al. [73], le couplage exciton-phonon extrait du formalisme de Fröhlich est de 25.6 meV. À titre de comparaison, le couplage exciton-phonon dans les pérovskites 3D tels que le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  et le  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  est de 40 et 60 meV [110] en utilisant le même modèle. Le couplage électron-phonon en utilisant une interaction de Fröhlich présent dans le modèle d'Elliot modifié dans le quatrième terme de l'équation 4.50 est décrit par [73] :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{m_{ex}}{2\hbar\omega_{LO}}} \left[ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right], \quad (4.52)$$

où  $\omega_{LO}$  est la fréquence du phonon optique longitudinal,  $e$  est la charge de l'électron et  $\epsilon_s$  représente la constante diélectrique statique du matériau.

Pour conclure, le modèle d'Elliot modifié avec le formalisme de Franck-Condon et le

formalisme de Fröhlich sont importants pour comprendre le comportement excitonique dans ce type de cristaux et essentiels pour l'analyse de leur spectres d'absorption et de photoluminescence (PL) présents dans les articles aux chapitres 6 et 7.

Au chapitre suivant, les manipulations et le matériel nécessaires pour réaliser les mesures expérimentales sont discutés.

## CHAPITRE 5

### MONTAGE ET MANIPULATIONS

Au chapitre 4, on a vu la théorie derrière la diffusion Raman. Ainsi, ce chapitre se concentrera sur le montage et les manipulations nécessaires pour faire de telles mesures avec les pérovskites 2D synthétisés au chapitre 3. Le laser ainsi que les différents appareils utilisés pour les mesures sont mentionnés. Il s'agit du montage utilisé pour les mesures Raman présentes dans les deux articles aux chapitres 6 et 7.

#### 5.1 Matériel utilisé pour les mesures Raman

Cette section parle des détails du matériel nécessaire pour faire les mesures de diffusion Raman.

##### 5.1.1 Laser Matisse

Le laser utilisé pour les mesures Raman est un laser avec un milieu de gain Ti : Sapphire de Spectra Physics. Il est composé d'une diode Millennia d'une puissance de 10 W à 532 nm qui pompe un Matisse 2 ayant une puissance sortante de 2 W. Ce laser peut être ajusté d'une longueur d'onde de 680 à 780 nm. Les spécifications du laser sont affichées au tableau 5.I.

Avant de l'utiliser pour les mesures, il faut s'assurer que la puissance du laser ne fluctue

TABEAU 5.I. Spécifications du fabricant pour le laser utilisé

Milieu de gain	Ti : Sapphire
Mode spatial	TEM <sub>00</sub>
Divergence du faisceau	< 1 mrad
Polarisation du faisceau	Horizontale
Longueur d'onde ajustable	680 nm à 780 nm

pas avec le temps. En effet, les mesures Raman prennent beaucoup de temps et il faut avoir un laser stable. La meilleure façon d'y arriver est d'aligner le laser dans le but d'obtenir la puissance la plus élevée possible à la sortie du Matisse pour une certaine longueur d'onde donnée. Cependant, avec ce système, la puissance de sortie du laser ne sera pas la même dépendamment de la longueur d'onde, mais la variation ne devrait pas être significative. Pour ce genre d'expériences, la valeur de la puissance exacte n'est pas très importante. Il faut juste en avoir assez pour avoir un bon signal Raman. Le plus important est que le laser soit stable à une certaine puissance sur une longue période de temps pour garder une constance durant toute la période de mesures. Si ce n'est pas le cas, les mesures seront faussées puisque les intensités des pics changeraient en fonction du temps. Pour vérifier, il est recommandé de mesurer la puissance du laser pendant une longue période de temps avec un détecteur de puissance. Si elle ne fluctue pas beaucoup pendant cette période, alors le laser est bien aligné pour faire les mesures.

### **5.1.2 Spectromètre double U1000 Jobin-Yvon**

Avant de commencer à les mesures, il est important de s'assurer que le spectromètre fonctionne bien et qu'il est capable d'avoir un bon signal. Pour les mesures Raman, un spectromètre double Jobin-Yvon U1000 avec un trajet optique de 2 m est utilisé. Il comporte deux fentes intermédiaires ajustables, une pour chaque étage, et il est couplé à une caméra CCD (charged coupled device) de Princeton Instruments au InGaAs qui génère le spectre provenant du spectromètre. Cette caméra est refroidie à l'azote liquide et doit être stabilisée à  $-100\text{ C}^{\circ}$  afin de minimiser le bruit thermique et fonctionner correctement. La CCD a une résolution de  $1340 \times 400$  pixels qui sont sensibles à  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Le logiciel Winspec est utilisé afin de voir le spectre directement de la caméra. Durant les mesures, le tout est contrôlé par un Arduino et un code en Python. Il y a plusieurs paramètres qui peuvent être ajustés pour chaque mesure : le temps d'acquisition, le nombre de points ainsi que le nombre d'images que la CCD prend pour chaque acquisition. Le temps d'acquisition est directement lié au nombre de comptes que la CCD prend avant de faire une mesure. Plus le temps d'intégration est petit, plus le nombre de comptes sera petit et vice-versa. Expérimentalement, cela signifie que si le signal Raman est trop

faible, on augmente le temps d'intégration et s'il est trop élevé et sature la CCD il faut le diminuer. Évidemment, on ne veut pas être à une des deux extrémités lors d'une prise de mesure afin d'avoir une marge de manoeuvre pour l'ajustement du temps d'acquisition si les intensités changent beaucoup entre chaque spectre. Ensuite, le nombre d'images représente le nombre de fois que la CCD prend la mesure par position. Cela nous ramène donc à l'alignement pour la collection de la diffusion qui est critique pour l'optimisation du signal Raman. En effet, il faut s'assurer qu'il y ait assez de lumière qui rentre dans le spectromètre. De plus, le contrôle sur la taille des fentes permet de mesurer un décalage Raman plus petit ou plus grand par rapport à la longueur d'onde du laser envoyé. Dans le cas des pérovskites 2D, il est important de pouvoir mesurer proche du laser puisque c'est là que les modes de vibration sont actifs pour ces échantillons. En effet, selon des mesures déjà faites à température pièce pour ce genre de molécules [17], il faut avoir un montage capable de mesurer un décalage Raman  $\Delta\nu$  plus petit que  $100\text{ cm}^{-1}$ . La relation entre la taille des fentes et le décalage Raman minimal qu'il est possible de mesurer est illustrée à la figure 5.1.

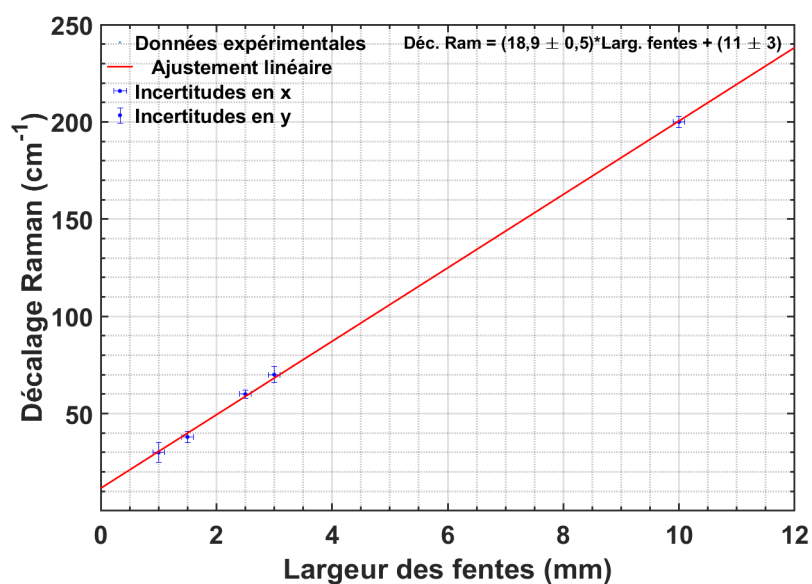


FIGURE 5.1 Décalage Raman mesurable en fonction de la taille des fentes intermédiaires du spectromètre U1000.

Sachant qu'il faut aller proche du laser, la largeur des fentes utilisée est de 2 à 3 mm, ce qui permet d'avoir des spectres qui commencent à 50 et 70  $\text{cm}^{-1}$  de la raie laser.

### 5.1.3 Transfert des échantillons dans le cryostat

Afin de réduire les risques de dégradation des échantillons, il faut les mettre dans le cryostat le plus rapidement possible et faire le vide après les avoir sortis de la boîte à gants. De plus, il est crucial de ne pas toucher la surface des échantillons qui sera utilisée pour les mesures puisqu'ils risquent d'être détruits et contaminés. Cependant, avant de les sortir de la boîte à gants, il faut s'assurer d'avoir le matériel nécessaire pour pouvoir les manipuler et les transférer dans le cryostat. Premièrement, il faut avoir un espace de travail libre avec du papier qu'on jettera après pour éviter les contaminations. Il faut aussi avoir une graisse cryogénique utilisée pour coller les échantillons au porte-échantillon. Celle qui fut utilisée pour ces expériences est la N Apiezon qui résiste à des pressions allant jusqu'à  $6 \times 10^{-10}$  Torr. En raison de leur très petite taille, on a aussi besoin d'un petit morceau de bois pointu qui sera utile pour transférer les échantillons du flacon jusqu'au porte-échantillon en utilisant la graisse cryogénique. Une fois le flacon avec les monocristaux sortis de la boîte à gants, on enduit la pointe en bois de la graisse cryogénique et on l'insère dans le flacon afin de prendre une des plaquettes de monocristaux. Il faut faire très attention à ne pas toucher les autres cristaux afin d'éviter les contaminations. Une fois qu'un échantillon est collé sur la pointe, on le place sur le porte-échantillon et on répète le processus trois ou quatre fois afin d'avoir plusieurs tentatives au cas où les échantillons se brisent pendant le transfert. Il est très important de placer l'échantillon sur le bon côté où se trouve la graisse et de ne pas en mettre sur la surface qui sera utilisée pour les mesures. Cela diminue les risques de fausser les mesures. Finalement, le porte-échantillon est inséré dans le cryostat et le vide est fait le plus rapidement possible avec une pompe turbo. Par la suite, il faut remettre le plus rapidement possible le flacon avec les échantillons dans la boîte à gants pour éviter leur dégradation à l'air libre en utilisant la même procédure qu'à la section 3.1.2, c'est-à-dire en laissant le bouchon légèrement ouvert pour que l'argon puisse rentrer dans le flacon. Puisqu'une étude en température est faite, il faut s'assurer d'avoir un bon vide dans le

cryostat avant de diminuer la température pour ne pas avoir de glace. Une fois la pompe allumée, il faut attendre environ trois heures pour qu'il y a un bon vide de l'ordre de  $10^{-5}$  mBar. La pompe utilisée est une pompe turbo Pfeiffer Vacuum HiCube. Lorsque ce vide est atteint, la température peut être diminuée. Typiquement avec ce système, on peut atteindre des températures de moins de 10 K. Pour ces mesures, le cryostat est refroidit et stabilisé à 15 K avec un contrôleur de température LakeShore 330. Il faut compter environ deux heures pour y arriver. Idéalement, à 15 K, le vide est meilleur et peut aller à  $10^{-7}$  mBar.

## **5.2 Schéma du montage**

Dans cette section, le montage utilisé pour faire les mesures Raman est illustré.

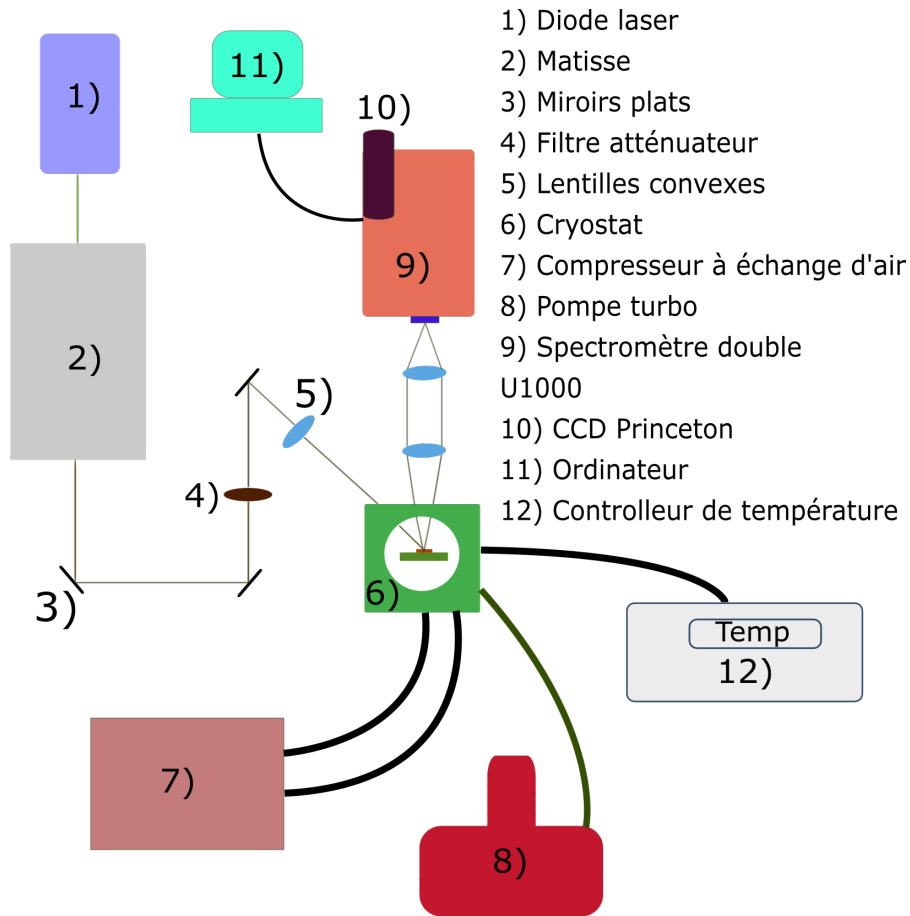


FIGURE 5.2 Schéma du montage de spectroscopie Raman

La diode Millenia à 552 nm pompe le Matisse qui permet d'ajuster la longueur d'onde sortante. Le faisceau sortant est ensuite envoyé dans des miroirs et passe par un filtre atténuateur ajustable qui permet de diminuer la puissance envoyée sur l'échantillon afin de ne pas le dégrader. La diffusion de la lumière sur l'échantillon est récoltée par un télescope qui refocalise la lumière dans le spectromètre double relié à la caméra CCD permettant de recueillir les mesures. Le cryostat est relié à une pompe turbo pour faire le vide ainsi qu'un compresseur à échange d'air de CTI-CRYOGENICS pour diminuer la température. Deux tuyaux d'eau sont aussi reliés au compresseur pour permettre le refroidissement. Le contrôleur de température LakeShore 330 permet de fixer la température désirée pour les mesures et les spectres sont affichés et enregistrés sur ordinateur par un code en Python. Le code utilise l'équation de dispersion ainsi que la fonction de



réponse du spectromètre pour afficher les données correctement.

### 5.3 Préparation et acquisition de spectre

Maintenant que tous les outils sont là pour faire les mesures, il faut faire des tests afin d'avoir un bon spectre initial. Tout d'abord, un échantillon test qui diffuse beaucoup et qui est bien connu dans la littérature est utilisé pour obtenir un signal. Dans ce cas, le soufre sous forme de poudre est utilisé. Un exemple de données brutes d'un spectre Raman pour cet échantillon est présenté à la figure 5.3 et correspond à un signal attendu selon des mesures expérimentales dans la littérature [119] pour le soufre.

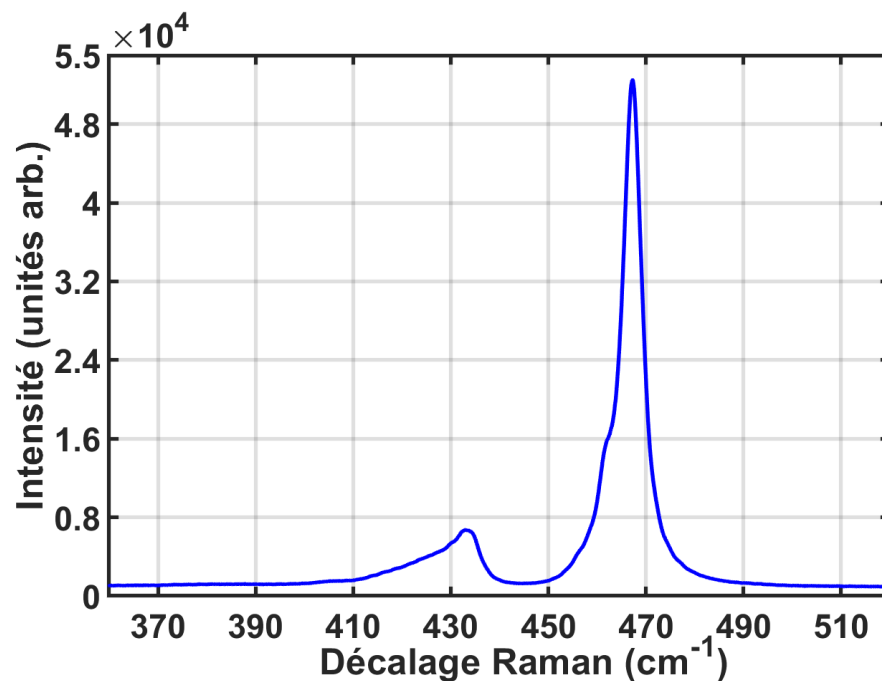


FIGURE 5.3 Spectre Raman d'un échantillon de soufre avec le spectromètre U1000 Jobin-Yvon.

Les deux pics caractéristiques du soufre sur la gamme mesurée sont bien présents et ont été identifiés dans la littérature [109, 119] à environ 435 cm<sup>-1</sup> et 470 cm<sup>-1</sup>, ce qui est aussi le cas du spectre Raman à la figure 5.3.

## 5.4 Mesures de spectroscopie Raman

Les mesures de Raman sont faites en fonction de la température. Une fois que toutes les étapes précédentes ont été respectées, les mesures peuvent commencer. Premièrement, en utilisant le compresseur à air de CTI-CRYOGENICS, le cryostat est refroidit jusqu'à 15 K. Le contrôleur de température LakeShore 330 est utilisé afin de la fixer. À cause du dégazage, cette étape peut prendre plusieurs heures, surtout si le système ne fut pas utilisé depuis longtemps. Une fois rendu à 15 K, il est important d'attendre quelques minutes afin que la température se stabilise et ne fluctue pas. Il faut le faire à chaque changement de température pour diminuer les incertitudes expérimentales. Les mesures sont toujours faites en augmentant la température et d'un seul coup dans la même journée afin de maintenir les mêmes conditions expérimentales. Si un désalignement se produit pendant les mesures, elles sont recommencées depuis le début puisque cela fausse l'étude en température. En effet, un désalignement implique que le faisceau laser ne frappera plus exactement au même endroit sur la surface de l'échantillon entre deux mesures, ce qui fausse celles-ci en fonction de la température car les intensités relatives des pics risquent de ne plus être les mêmes. De plus, en augmentant la température, la pression augmente aussi. Ainsi, il faut attendre entre chaque mesure que la pression revienne à un minimum afin qu'il n'y ait pas de différence importante pendant la prise de mesure des spectres Raman.

Pour la suite, les deux prochains chapitres illustrent les résultats obtenus sous forme de deux articles.

## CHAPITRE 6

### ARTICLE 1 : STABLE BIEXCITONS IN TWO-DIMENSIONAL METAL-HALIDE PEROVSKITES WITH STRONG DYNAMIC LATTICE DISORDER

Le premier article illustrant les résultats de cette recherche parle de biexcitons dans des échantillons de pérovskites 2D. Les échantillons en question sont du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , mentionnés à la fin du chapitre 2. Ce sont des pérovskites dont leur partie organique est différente de celle des échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , ce qui change leur degré de distortion.

La contribution principale de l'auteur de ce mémoire dans l'article fut les mesures Raman en fonction de la température pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Les mesures furent prises en utilisant le montage à la figure 5.2 avec les mêmes étapes que celles du chapitre 5. Ces mesures servent à caractériser et identifier les modes du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  en fonction de la température. Les spectres plus détaillés du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  seront aussi utilisés dans le second article afin de les comparer aux échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  synthétisés au chapitre 3.

En résumé, les mesures Raman des échantillons de  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  ont révélé trois principaux modes de vibration, appelés R1, R2 et R3. Le changement énergétique de ces modes en fonction de la température implique que le désordre dynamique dans la maille change, ce qui est un point de départ pour étudier le comportement excitonique corrélé. De plus, cela illustre que la température est une variable importante pour comprendre les mécanismes excitoniques dans ce type de molécule. La diminution du désordre dynamique à basse température permet d'étudier les propriétés structurales de ces échantillons. Les mesures Raman non-résonantes furent faites en fonction de la température de 15 K à 295 K par pas d'environ 30 K dans un cryostat sous vide à une pression d'environ  $10^{-6}$  mBar. Sachant que les modes vibrationnels de ces échantillons sont très

proches du laser, les spectres Raman furent étudiés de  $60\text{ cm}^{-1}$  à  $300\text{ cm}^{-1}$ . À basse température, trois principales énergies phononiques étroites sont présentes entre 60 et  $150\text{ cm}^{-1}$ . À mesure que la température augmente, les pics deviennent de plus en plus larges et plus difficiles à distinguer, ce qui illustre le fort désordre dynamique présent dans les échantillons de  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  discuté dans les deux articles au chapitre 6 et 7. Les trois principaux modes phononiques trouvés à 15 K ont des énergies de 8 meV, 9.8 meV et 17.4 meV (R1, R2, R3) pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Par conséquent, ces modes furent utiles dans l'article de Neutzner & al. [73] pour perfectionner le modèle d'Elliot mentionné au chapitre 4 à la section 4.3.1 pour les pérovskites hybrides 2D. Structurellement, ces mesures révèlent aussi les modes de torsion présents à basse température en les couplant avec des calculs DFT, ce qui est illustré dans le second article au chapitre 7. En somme, les mesures Raman sur le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  servent à trouver les principaux modes de vibration et l'évolution en fonction de la température permet de voir le changement en énergie et en élargissement de ces modes pour comprendre le désordre dynamique. Finalement, ces mesures seront comparées avec l'échantillon synthétisé au chapitre 3 ( $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ ) dans le second article au chapitre 7 afin de caractériser les vibrations du réseau cristallin des deux échantillons.

L'article fut publié dans Physical Review Materials le 8 mars 2018.

DOI:10.1103/PhysRevMaterials.2.034001

## Stable biexcitons in two-dimensional metal-halide perovskites with strong dynamic lattice disorder

Félix Thouin<sup>1</sup>, Stefanie Neutzner<sup>2</sup>, Daniele Cortecchia<sup>2,3</sup>, Vlad Alexandru Dragomir<sup>4</sup>,  
Cesare Soci<sup>5</sup>, Teddy Salim<sup>6</sup>, Yen Ming Lam<sup>7</sup>, Richard Leonelli<sup>4</sup>, Annamaria Petrozza<sup>2</sup>,  
Ajay Ram Srimath Kandada<sup>1,2,7</sup>, and Carlos Silva<sup>1,7</sup>

### 6.1 Abstract

With strongly bound and stable excitons at room temperature, single-layer, two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites are viable semiconductors for light-emitting quantum optoelectronics applications. In such a technological context, it is imperative to comprehensively explore all the factors — chemical, electronic and structural — that govern strong multi-exciton correlations. Here, by means of two-dimensional coherent spectroscopy, we examine excitonic many-body effects in pure, single-layer (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (PEA = phenylethylammonium). We determine the binding energy of biexcitons — correlated two-electron, two-hole quasiparticles — to be  $44 \pm 5$  meV at room temperature. The extraordinarily high values are similar to those reported in other strongly excitonic two-dimensional materials such as transition-metal dichalcogenides. Importantly, we show that this binding energy increases by  $\sim 25\%$  upon cooling to 5 K. Our work highlights the importance of multi-exciton correlations in this class of technologically promising, solution-processable materials, in spite of the strong effects of lattice fluctuations and dynamic disorder.

---

<sup>1</sup> School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA.

<sup>2</sup> Center for Nano Science and Technology, Istituto Italiano di Tecnologia, Milano, Italy.

<sup>2</sup> Center for Nano Science and Technology, Istituto Italiano di Tecnologia, Milano, Italy.

<sup>3</sup> Interdisciplinary Graduate School, Energy Research Institute, Nanyang Technological University, Singapore.

<sup>4</sup> Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

<sup>5</sup> Centre for Disruptive Photonic Technologies, Singapore.

<sup>6</sup> School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore.

<sup>7</sup> School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, USA.

## 6.2 Introduction

Excitonic interactions in two-dimensional (2D) semiconductors garner considerable attention, both due to their relevance in quantum optoelectronics and to the richness of their physics[10, 108]. Whilst their peculiar electronic characteristics have been observed in many single-layer, atomically thin systems, most recently in transition-metal dichalcogenides[16, 37, 61, 105], two-dimensional hybrid organic-inorganic perovskites (HOIP) offer a valuable alternative test system due to the ability to dramatically alter the structure of the inorganic sub-lattice via choice of the organic component[17]. Specifically, we consider HOIPs that consist of lead-iodide octahedra forming 2D lattice planes, separated by long organic cationic ligands (see inset of Fig. 6.1), resulting in quantum-well-like structures with strong electronic confinement within the isolated octahedral layers[86]. HOIPs can be readily processed from solution and yet keep the strong excitonic character, even when embodied within polycrystalline films. In that regard, they not only offer an experimentally accessible material system to study 2D many-body exciton physics, but also make a compelling case for novel quantum optoelectronic technologies. In this manuscript, we quantify many-body electron-hole correlations, and we find that these are strong enough to make multi-excitons stable and relevant quasi-particles at ambient conditions, even in the presence of robust energetic disorder.

Though HOIPs fall in the family of excitonic 2D semiconductors, they exhibit many distinct photophysical characteristics, mainly due to their unique chemical and structural composition[76]. For example, dielectric confinement arising from the intercalating organic layers increases the Coulomb correlations substantially, resulting in a strong increase in the exciton binding energy[25, 26, 41, 116]. Moreover, the highly polar lattice, prone to different degrees of local fluctuations[59] highlights the importance of lattice motion and exciton-phonon interactions in establishing electronic correlations[35, 68, 110, 111]. Particularly, the HOIP lattice is susceptible to dynamic disorder induced by local lattice motion related to vibrations of the organic moiety[24]. This gives rise to a complex disordered energy landscape, governed by both static and dynamic disorder,

that depends on the structure imposed by the organic templating ligand. This makes the electronic characteristics of the material sensitive to the organic-inorganic lattice interactions, which have been previously considered in 2D HOIPs[17, 18, 88–90]. However, fundamentally important questions remain concerning the role of the dynamic disorder on their ability to sustain strong excitonic multi-particle correlations as seen in other 2D materials. In particular, in this work we ask the following question : given the complex nature of dynamic disorder, are exciton-exciton correlations strong enough to give rise to stable biexcitons at room temperature? This is a fundamentally and broadly important question because biexcitons may play a key role in the photophysics relevant to lasing[52], for example.

The role of biexcitons, bound exciton pairs in two-dimensional HOIPs, has been discussed previously by others[21, 27, 39, 50, 55]. Employing the excitation power dependence of the photoluminescence (PL) spectrum, Ishihara et al.[39] estimated the biexciton binding energy, the difference between the energy of the bound exciton pair and the energy of two unbound excitons, to be around 50 meV at low temperature. In addition, Kondo et al. claimed biexciton lasing in a 2D HOIP[55], and subsequently, Kato et al.[50] measured multiphoton absorption as well as photoluminescence in a related 2D perovskite, reporting a comparably large binding energy as suggested by Ishihara et al., which was consistent with later measurements on a doped bismuth-doped lead-halide perovskite[27]. More recently, Elkins et al. have shown, using two-quantum two-dimensional coherent spectroscopy, that excitons in multi-layered system undergo strong many-body interactions[21].

In this work, we address directly excitonic correlations in a prototypical single-layer 2D HOIP. We use temperature as an effective variable to tune the degree of dynamic disorder and to establish its role in the biexciton screening. Given the intrinsic complications in the PL lineshape analysis due to temperature dependent linewidth broadening effects, in order to perform a reliable measurement of the biexciton binding energy, we choose to implement two-dimensional coherent excitation spectroscopy[120]. By studying a ma-

terial system consisting of well-defined single-lattice layers that are well separated by templating organic cations, and exploiting the high spectral resolution and selectivity of 2D coherent spectroscopy, we unambiguously determine the biexciton binding energy of *single-lattice-layer* perovskite quantum-well semiconductors, which we find to be comparable to that measured[120] and calculated[57] in strongly excitonic 2D materials such as transition-metal dichalcogenides. We find that biexciton binding energies in these systems are strongly affected by dynamic disorder due to both optical phonons and local lattice vibrations induced by the organic spacer cations. Nonetheless, even in the presence of such strong disorder at room temperature, biexcitons are strikingly stable photoexcitations. This has profound implications for the understanding of electronic correlations in these class of materials, and provide a benchmark for the development of detailed theoretical treatment of their many-body physics.

### 6.3 Results

We consider polycrystalline films of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  constituting of monolayers of lead iodide octahedra lattices separated by phenylethylammonium (PEA) cations (see inset of Fig. 6.1). The wide-angle X-ray scattering (WAXS) data, shown in Figs. S1–S3 in Supplemental Material <sup>1</sup>, supports the monolayer architecture. Whilst all the optical characterization presented here has been done on polycrystalline films, the structural data have been extracted from powder X-ray diffraction patterns. Detailed analysis of the WAXS data from films and powdered samples, presented as Supplemental Material, establishes the equivalence of their structural characteristics.

The absorption spectra of the sample under investigation, taken at room temperature and at 30 K, are shown in Fig. 6.1(a). Both spectra show a distinct excitonic transition shifted from the band edge by about 200 meV. At lower temperatures, the exciton peak develops a fine structure, identified initially by Gautron et al.[29], and discussed within the context of a polaron model. A few subsequent works have attempted to explain this

---

<sup>1</sup> See Supplemental Material at [URL will be inserted by publisher] for additional information.



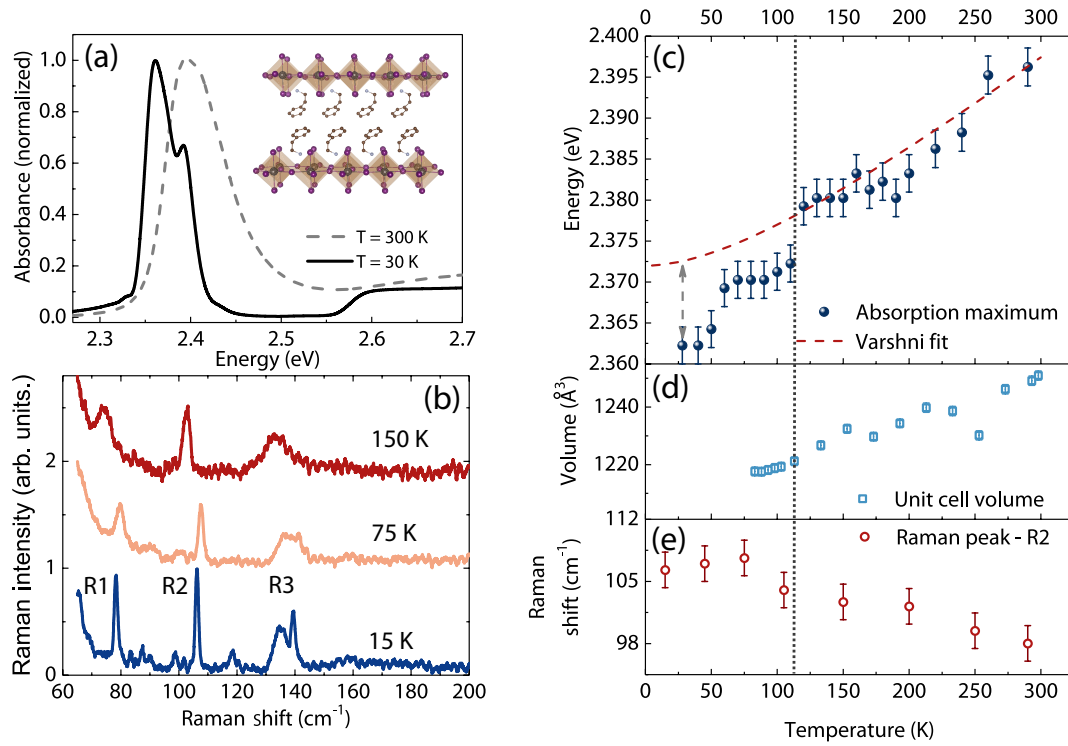


FIGURE 6.1 The relationship between optical and structural properties of (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>. (a) Absorption spectra and structure (inset) of (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> monolayer 2D perovskite at low (30 K) and room temperature (300 K). (b) Non-resonant Raman spectra of the sample taken at three different temperatures. The main modes identified within this range are labelled as R1, R2, R3 (c) Position of the excitonic peak in the absorption spectrum, plotted as a function of the temperature. Also shown as a dotted line is a Varshini fit of the trend, assuming temperature independence of the exciton binding energy. (d) Unit cell volume estimated from the wide-angle X-ray scattering data shown at various temperatures. (e) Position of the peak R2 in the Raman spectrum plotted at different temperatures. The uncertainty bars represent instrument resolution.

phenomenon by invoking phonon vibronic replicas[17, 95], although the lack of clear vibrational modes at the frequencies that would be required to account for the spacing of the peaks in the exciton spectrum ( $\sim 35$  meV) makes these assignments inconclusive. We consider that this structured lineshape could arise from other electron-phonon coupling effects that renormalize the excitonic Rydberg energy, thereby producing distinct excitonic states separated by coupling energies. Such effects have been reported in cesium halides[71] and in other semiconductors such as GaAs, CuCl, and CdTe[30, 43]. Alternatively, the spectral structure could arise from Rashba effects. In fact, Zhai et al. report a Rashba splitting of 40 meV in  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ [121], consistent with the energy spacing of the features that we observe in the linear absorption spectrum at low temperature. Irrespective of the physical origin of their structure, the spectra confirm the presence of four distinct excitonic transitions separated by about 35–40 meV. Although they become more evident at low temperature due to reduced thermal disorder, their presence even at room temperatures cannot be discounted, as will be demonstrated by our coherent non-linear spectroscopy measurements discussed below.

A closer inspection of the temperature dependence of the exciton absorption spectrum reveals the relationship between crystal and electronic structures. Fig. 6.1(c) shows the exciton peak absorption energy plotted as a function of temperature (for the complete spectra, refer to Figs. S4–S5 in Supplemental Material), and we observe a red shift with decreasing temperature. This trend is monotonic until about 120 K and can be explained via lattice contraction effects. The unit cell volume reduces upon lowering the temperature, as shown in Fig. 6.1(d) (see Fig. S3 and Fig. S6 in Supplemental Material for more details), which subsequently reduces the bandgap ( $E_G$ ). Assuming that the exciton binding energy ( $E_X$ ) is temperature independent, the exciton peak energy,  $E_0(T) = E_G(T) - E_X$ , will follow a similar trend. This dependence can be fitted by an empirical Varshni law[106], given by  $E_0(T) = E_0(0) + \alpha T^2/(T + \beta)$ , shown as dashed line in Fig. 6.1(c). The fit parameters used here are,  $E_0(0) = 2.372$  eV,  $\alpha = 1.1 \times 10^{-4}$  eV K $^{-1}$  and  $\beta = 151$  K. Concomitantly, we also observe an increase in the energy of the vibrational modes, as seen in the temperature dependence of the Raman peak  $R2$  in Fig. 6.1(e),

which corresponds to an optical longitudinal phonon[74]. The temperature dependence of the energies of the other Raman modes is shown in Fig. S7 in Supplemental Material.

Below approximately 100–120 K, we observe a sharp deviation from the behavior described above. The exciton energy now shows abrupt shifts with decreasing temperature over relatively well defined temperatures. The structural parameters extracted from WAXS and Raman spectroscopy also show distinct trends. It must be emphasized that we did not observe a first order phase transition over the measured temperature range by means of WAXS measurements, with the lowest probed temperature of 83 K. This is also in agreement with earlier works on this material[100]. Instead, at this lower temperature range, the contraction of the unit cell with decreasing temperature appears to level off (Fig. 6.1(d)), although we recognize that the experimentally available temperature range is limited. Below  $\sim 100$  K, we also note that the Raman linewidths (*R1* and *R2*) are weakly temperature dependent down to 15 K. In conjunction, these observations suggest possible stiffening of the crystal lattice as the two inorganic layers come closer, largely due to the steric hindrance between the organic moieties. While the Raman shift itself evolves into an anomalous range, where the energy reduces upon lowering the temperature, the most striking evolution at low temperature can be seen in the spectral lineshape, particularly that of the mode labelled *R3* in Fig. 6.1(b). We observe a well-defined peak within this vibrational band, which gains intensity at lower temperatures. Based on earlier work[1, 12], we assign this mode to the motion of the lead iodide octahedra induced by the relative motion of the the organic cation. Due to the localized nature of these vibrations and to the large dynamic disorder intrinsic to the perovskite lattice, the observed mode is usually broadened via inhomogeneous effects as can be seen in the 150-K spectrum (Fig. 6.1(b)). We consider that a sub-ensemble of oscillators perceive similar local environment below 100 K due to a disorder-order-like transition, as also suggested by the apparent lattice stiffening, leading to the narrowing of the energetic distribution perceived by *R3*. This establishes temperature as an effective means to vary the degree of dynamic disorder within the lattice and thus to investigate the role of the latter in the excitonic correlations. We note that temperature-dependent spectral narrowing of *R1*

and  $R2$  modes is weak in this lower-temperature regime, further pointing to the likely lattice stiffening effects (see Fig. S8 in Supplemental Material). Such a change in the order parameter of the lattice indeed results in the re-normalization of the exciton binding energy by about 10 meV. Although this amounts to less than a 5% correction to the two-particle correlation energy, it nevertheless suggests a finite contribution of the lattice fluctuations to the electronic polarization. There is indeed an observable evolution in the spectral fine structure of the excitonic line in absorption below 100 K (shown in Fig. S5 in Supplemental Material) due to non-trivial corrections in exciton-phonon coupling. However, the relatively small change in the binding energy indicates that intrinsic electron-hole interactions are not strongly perturbed by the slow lattice vibrations. This may not necessarily be the case for bound multi-excitons, which are expected to have binding energies that are a fraction of the single exciton binding energy as suggested by intensity-dependent photoluminescence measurements[39]. In order to explore this proposition, we require a measurement of the excitation lineshape that permits direct identification of multiquantum resonances, that is, spectral signatures of exciton-exciton correlations, beyond the linear absorption probe discussed thus far, and beyond steady-state photoluminescence, where the biexciton contribution needs to be extracted from within the inhomogeneously broadened exciton spectrum over the *entire* temperature range of interest. We achieve this by performing multi-dimensional coherent spectroscopy at room temperature and at 5 K, the two experimentally accessible extremes of the range in dynamic disorder of the lattice considered in Fig. 6.1. The key conclusion that we will draw from this spectroscopy is that the excitonic spectral structure discerned from linear absorption is on top of two-quantum contributions due to biexcitons. We measure directly their binding energy and find that biexcitons are strongly bound at room temperature in spite of the strong dynamic disorder highlighted above. In what follows we first present a general discussion of 2D coherent spectroscopy, and how it enables us to draw these conclusions.

Two-dimensional (2D) coherent spectroscopy is a powerful tool to disentangle congested spectral features by measuring the correlations between them[28]. In this spectroscopy,

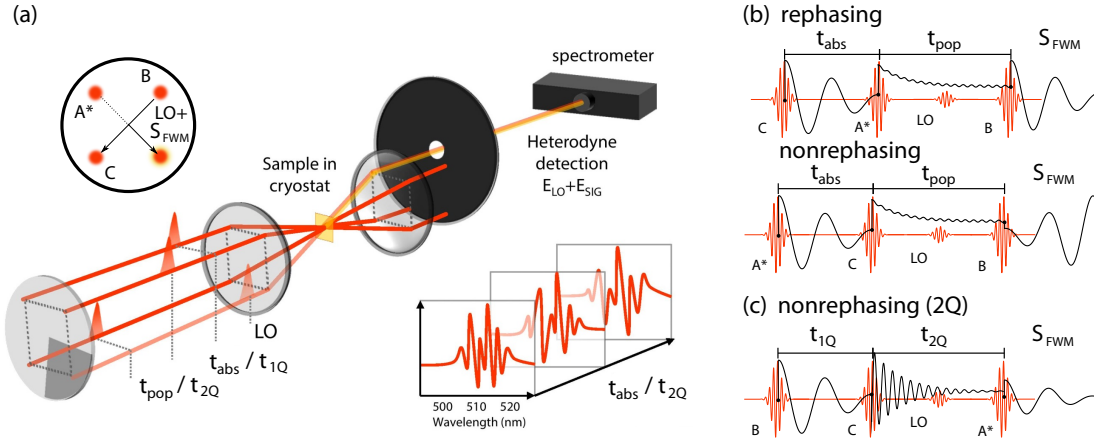


FIGURE 6.2 Schematic representation of the two-dimensional coherent spectroscopy experiment implemented in this work. The geometry of the excitation pulse-train beam pattern and the resonant four-wave mixing signal ( $S_{\text{FWM}}$ , yellow-orange), detected by interference with a local oscillator (LO), is shown in (a). We use a so-called BOXCARS beam geometry, in which three pulse trains (A, B, C) propagating along the corners of a square are focused onto the sample with a common lens, defining incident wavevector  $\vec{k}_A$ ,  $\vec{k}_B$ , and  $\vec{k}_C$ . The LO beam, on the fourth apex of the incident beam geometry, co-propagates with  $S_{\text{FWM}}$  with wavevector imposed by the chosen phase matching conditions. The spectral interferogram of  $S_{\text{FWM}}$  and the LO beam is recorded at every time step. (b) By controlling the order of the pulse sequence with this beam geometry, we measure two distinct  $S_{\text{FWM}}$  responses: the *rephasing* signal with wavevector  $\vec{k}_B - \vec{k}_A + \vec{k}_C$  and *nonrephasing* signal with wavevector  $\vec{k}_A - \vec{k}_B + \vec{k}_C$ . The sum of rephasing and nonrephasing spectra produce the total (one-quantum) correlation spectra displayed in Fig. 6.3. (c) By imposing the depicted pulse sequence, we isolate the two-quantum coherence correlation spectra presented in Fig. 6.4.

we resolve a nonlinear optical response of the system (coherent radiation from a nonlinear polarization induced in matter by a sequence of three femtosecond pulses) with two correlated energy variables, the “absorption” and “emission” energies. The response along the absorption energy variable is extracted from a time-domain coherent excitation spectral measurement using a sequence of the three phase-controlled femtosecond pulses, and that along the emission energy variable is obtained by measuring the resulting coherent emission by means of spectral interferometry with a fourth replica pulse. We represent schematically the geometry of the pulse sequence and resulting signal vectorial direction in Fig. 6.2. The utility of this family of techniques is that one expects to reproduce the spectral structure observed in the absorption spectrum, manifested by peaks along the diagonal of the 2D spectrum, which expresses optical-transition autocorrelations. On top of this diagonal structure, we can expect off-diagonal cross peaks in the presence of correlations between optical transitions. Furthermore, if a contribution from an excited-state absorption is possible (such as would be expected for a multi-exciton contribution to the absorption spectrum), it would be obscured in a linear measurement or in an incoherent nonlinear measurement such as transient absorption, but it can be uniquely identified in a coherent 2D spectral experiment. In its most common implementation, 2D coherent excitation spectroscopy is achieved by measuring the spectral phase and amplitude of the transient four-wave mixing signal generated by the invoked pulse sequence incident on the sample (see Fig. 6.2(a)). The delays between the pulses are scanned and the coherent emission spectrum is recorded by spectral interferometry with the “local oscillator” laser beam at each time step to generate a time-frequency map of the nonlinear response. The time variable that maps the evolution of the coherence dynamics is then Fourier-transformed to generate a frequency-frequency map. The multidimensional spectrometer used in this letter is colloquially referred to as COLBERT (Coherent Optical Laser Beam Recombination Technique), a design of superior phase stability developed by Turner and Nelson[103]. More details concerning the implementation used in this work are presented in Appendix D and in Section S3 in Supplemental Material.

Our experimental configuration allows us to perform two distinct experiments represented schematically in Fig. 6.2. The first one, the one-quantum (1Q) total correlation measurement, probes transitions between the ground state and the first ladder of excited states, as well as the associated transitions to the next ladder of excited states. It is obtained by summing the real parts of the two-dimensional spectra corresponding to the sequences depicted in Fig. 6.2(b), the so-called rephasing and nonrephasing spectra. In such spectra, coherence or population transfer between spectral features and excited-state absorption (ESA) manifests as negative and positive features respectively[33]. These two signatures are often spectrally degenerate and give rise to complex lineshapes in a 1Q spectrum. The second experimental scheme involves (2Q) two-quantum nonrephasing measurements, and probes the direct two-quantum transitions to the second excited-state manifold, making it a more selective measurement of higher-lying states. One performs such a measurement by using the pulse sequence depicted in Fig. 6.2(c). It is thus a very useful tool to interpret 1Q spectra ESA features. Due to its high selectivity, ease of interpretation and low time-averaged fluences, these measurements have been used as elegant probes of many-body interactions in various systems such as GaAs quantum wells[93], semiconductor quantum dots[70], monolayers of transition-metal dichalcogenides[34], and multi-layered two-dimensional perovskites[21], to name a few closely related examples.

The 1Q total correlation spectra for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  are shown in Fig. 6.3 for two different population times (0 and 160 fs) at both room temperature ((a) and (c)) and 5 K ((b) and (d)). It must be noted that the amplitudes of the observable features are weighted by the product of the pump and absorption spectra, which are also shown in Figs. 6.3(e) and (f). The pump spectrum does not extend into the free-carrier absorption band, allowing us to uniquely probe excitons and their multi-body counterparts. We also present real and imaginary parts of both rephasing and nonrephasing components for both population times in Figs. S10 and S11, along with a movie of these spectral evolutions, in Supplemental Material. All spectra harbor negative diagonal (such as peaks 2 and 4) and off-diagonal (such peaks as 1 and 3) features corresponding to the primary transitions from the ground

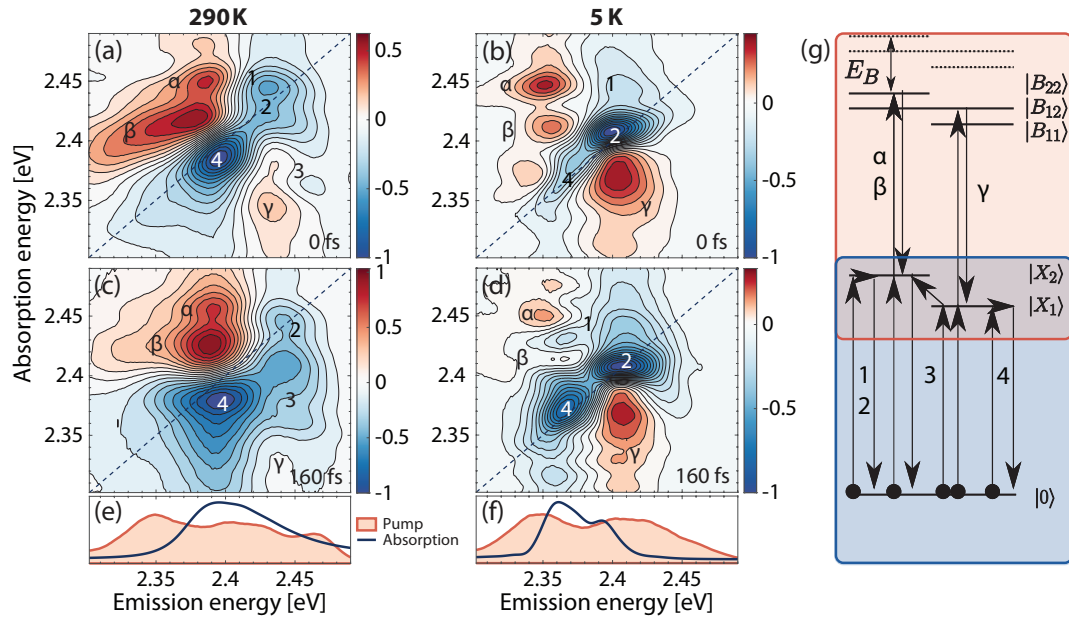


FIGURE 6.3 Total-correlation 2D coherent excitation measurements of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4.1\text{Q}$  total correlation spectra of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  monolayer 2D perovskite at 5 K (b,d) and room temperature (a,c) for population times of 0 fs (a,b) and 160 fs (c,d). For comparison, the corresponding absorption spectra and pump laser spectra used during the experiments are shown in (e) and (f). An illustration depicting some of the coherent processes involved in these features is presented in (g). To avoid a crowded diagram, transitions within the same exciton manifold (such as  $\alpha$  and  $\beta$ ) have been drawn as degenerate.



to the exciton states. Strikingly, large positive features are also present, labelled as  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ . These indicate excited-state absorption from single-quantum states to higher-lying ones, suggesting the existence of a non-trivial excited-state manifold (see Fig. 6.3(g) for a summary of the excitation pathways). These features lay atop negative-going cross peaks, as indicated by the population time dependence of the diagonal features (see Supplemental Material), obscuring their true lineshapes. Nevertheless, it is possible to estimate the energy of the higher-lying states responsible for these features by comparing their position along the emission axis in the total correlation maps to upper cross-peak labelled 1 and the diagonal feature labelled 2, respectively[33]. For the features in the upper left corners of the spectra (labelled as  $\alpha$  and  $\beta$ ), this implies the existence of a state  $(42 \pm 2)$  and  $(55 \pm 2)$  meV below twice the energy of the 1Q state for room temperature and 5 K, respectively. Supposing that this higher-lying state consists of a bound biexciton, which is a correlated two-electron, two-hole quasi-particle, this energy difference corresponds to our first estimate of its binding energy ( $E_B$ ). The positive feature labelled  $\gamma$  can also be caused by ESA into a bound biexciton of two different excitons. In this case, an estimation of the biexciton binding energy is challenging because of the higher proximity and thus higher degree of interference with its corresponding negative feature. The spectral evolution of the 1Q signal at 5 K (supp. information) suggests electronic relaxation within the exciton manifold. At initial times, the diagonal response is mainly concentrated at higher energies and within  $< 100$  fs, the spectral weight is transferred to the lower-energy resonance via population relaxation. Concurrently, cross peaks associated with the correlation of the lower-energy state with the higher-lying ones gain in intensity, enough to partially cover the positive ESA features. At room temperature, we do not observe such dominant *relaxation* dynamics apart from a monotonic decay over the entire spectrum (see also Fig. S12 in Supplemental Material). This can be attributed to the lack of spectral structure, even in linear absorption, due to the disorder-induced broadening of the excitonic transitions. We presume that thermal disorder stabilizes a distribution of the photoexcited population within the excited-state manifold, with no substantial relaxation at least within the probed temporal window. On the other hand, we observe that the initial diagonally elongated spectral lineshape broadens along the

anti-diagonal axis within tens of femtoseconds. Such behavior is indicative of spectral diffusion due to the energetic re-distribution between the inhomogeneously broadened oscillators via incoherent interactions with the surrounding environment[56]. The observed ultrafast timescales, though compelling and probably analogous to the ultrafast lattice re-organization dynamics observed in three-dimensional perovskites[6], require more detailed analysis. Nevertheless, cross-peaks arising from these spectral dynamics and from correlations add ambiguity to the estimated  $E_B$  from the 1Q measurement alone. To alleviate this, we exclusively probe the higher-lying excited-state manifold by performing a two-quantum (2Q) measurement.

The real part of the nonrephasing 2Q spectra of polycrystalline monolayer (PEA)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub>, both at 5 K and room temperature, are shown in Fig. 6.4 alongside a schematic of the energy levels of the excitons  $|X\rangle$ , biexcitons  $|B\rangle$  and unbound exciton pairs (dashed line) involved in the generation of the 2Q signal. The delay between the first and second pulses is set to 20 fs, chosen to be their temporal full width at half-maximum, to minimize contributions from undesired non-resonant four-wave mixing while still maintaining a high signal-to-noise ratio. In both spectra, a strong dispersive lineshape is present on the two-diagonal ( $\omega_{2Q} = 2\omega_{emit}$ ) axis indicating unbound but correlated exciton pairs by many-body interactions such as excitation induced dephasing and excitation induced shift[48]. We emphasize that any spectral feature on the two-diagonal axis reflects correlations between two excitons that include neither attractive nor repulsive contributions. Negative peaks can also be observed above and below these dispersive features, and these signatures do correspond to bound exciton pairs of different and similar species respectively[102]. The negative features slightly below the diagonal are due to oscillations of coherences between a 2Q state and the ground state. From these features' vertical shift below the two-diagonal, the biexciton binding energy  $E_B$  can be extracted yielding  $(44 \pm 5)$  and  $(55 \pm 5)$  meV for room- and low-temperature measurements, respectively. By comparing this energy with that previously obtained from ESA features in 1Q total correlation spectra, we conclude that these previous features indeed arise from ESA into a bound-exciton-pair state. This consists of the first *direct* measurement of biexcitons in

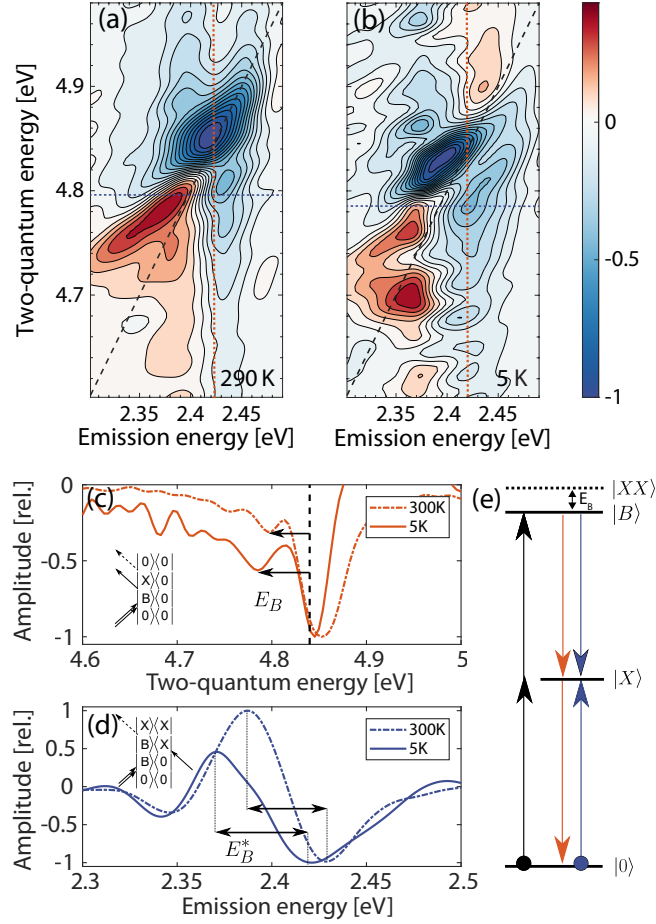


FIGURE 6.4 Two-quantum nonrephasing 2D coherent excitation measurements of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Real part of the 2Q non-rephasing spectra of polycrystalline monolayer  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  at room (a) and low temperature (b) for a 1Q waiting time of 20 fs. The dashed black line follows two-quantum energies at twice the emission energy. Cuts along the vertical (c) and horizontal (d) axes were taken along the dashed lines of corresponding color in (a) and (b). The horizontal cuts were taken to coincide with the two-quantum energy at which a biexcitonic feature resides on the vertical axis. Estimates of  $E_B$  and  $E_B^*$  were obtained from apparent shifts from the diagonal line or from bound biexciton coherences respectively (see text). Insets of (c) and (d) show the Feynmann pathways responsible for these shifts, with  $|X\rangle$  the exciton and  $|B\rangle$  the biexciton states, respectively. The dashed line in (c) indicates the crossing point between the cut axis and the diagonal. (e) An representation of the coherent pathways that lead to biexciton features below the  $\omega_{2Q} = 2\omega_{emit}$  diagonal.

*monolayered* (i.e. the most quantum-well-like) two-dimensional perovskites.

Theory also predicts the existence of a second positive feature redshifted by the biexciton binding energy along the emission axis (see inset of Fig. 6.4(d) and Fig. 6.4(e)). This peak arises from the oscillations of coherences between a 2Q state and the single-exciton state[118]. Such a peak can be observed atop the aforementioned dispersive features and yields another estimate of  $E_B^*$ , the exciton binding energy. Taking an horizontal cut at the two-quantum energy where the minimum of the biexcitonic peak was previously observed highlights the presence of this feature (see Fig. 6.4(d)). From the shift along the emission axis between the two extrema of this cut, we extract a value of  $E_B^*$  of  $(42 \pm 5)$  and  $(50 \pm 5)$  meV for room- and low-temperature measurements, respectively, corroborating the values of  $E_B$  discussed above. We note that biexciton binding energies are often estimated by PL measurements as previously done by Ishihara et al.[41]. In fact, we do observe an emission peak which could be of biexcitonic origin in PL (Fig. S9 in Supplemental Material) and is red-shifted by about 40 meV from the primary excitonic emission peak. However, the energetic position of the exciton in emission is contaminated by self-absorption effects due to small Stokes shift and overlapping spectral contributions from the exciton finestructure, leading to an under-estimation of  $E_B$ . Moreover, local heating effects induced by the high average pump powers required make estimates from PL intensity measurements unreliable. It has also been shown that a non-linear increase of the PL with pump fluence can also arise from defect-related effects adding to the ambiguity in the assignment based solely on intensity-dependent PL measurements[92]. Furthermore, at room temperature, the PL spectrum is featureless, making it impossible to even identify biexcitonic signatures over this higher temperature range. This highlights the advantage of using multi-dimensional spectroscopy to identify biexcitons and to measure their binding energy, as we have demonstrated here.

## 6.4 Discussion

In summary, we provide the first direct observation of biexcitons in monolayered  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , using both 1Q and 2Q coherent multidimensional spectroscopy, and we have established that this is so in the presence of strong dynamic energetic disorder at room temperature. The inferred binding energies are in agreement with the previous report of Ishihara et al.[39], and approach those measured in monolayer transition metal dichalcogenides[34, 120], another bidimensional system of great fundamental and technological interest. We consider that it is highly significant that biexcitons are as stable in 2D perovskites, which are subject to strong dynamic disorder due to the hybrid organic-inorganic nature of the lattice, and to its ionic nature, as in atomically single-layer, purely covalent 2D semiconductors. We also provide a temperature-dependent measurement of biexciton binding energy using two-quantum, two-dimensional spectroscopy, pointing to a similar effect of lattice temperature to that observed for the exciton binding energy. The large change in biexciton binding energy with temperature, as a fraction of the total binding energy, suggests important contributions of the lattice to the permittivity function in two-dimensional perovskites.

Apart from giving an experimental benchmark for multi-body correlations in these materials, this work highlights the importance of the lattice degrees of freedom in Coulomb screening effects. The contribution of polar lattice vibrations has been successfully unravelled in the case of excitons in polar semiconductors by Kane[46] and Pollmann-Buttner[79] via consideration of an effective permittivity function composed of static and optical frequency dielectric responses. This has been effectively extended even to the case of three-dimensional hybrid perovskites, where the motion of the organic cation has been shown, both theoretically[24] and experimentally[91], to screen electron-hole correlations. Given the smaller exciton binding energy in bulk perovskites, these minor contributions, though present, are considered to have no substantial effect on the excitation dynamics, especially at low solar densities, though their role at high excitation densities cannot be ruled out. Intriguingly, two-dimensional perovskites present a contrasting

scenario with respect to their 3D counterparts. Dielectric confinement assures an extremely large exciton binding energy accompanied by a small Bohr radius, such that exciton characteristics remain relatively insensitive to lattice fluctuations due to their localized nature. This can be seen in the very modest correction to the exciton binding energy with decreasing temperature, along with the very similar spectral structure evident in both linear and non-linear (1Q) spectra, upon transitioning from a disordered (RT) to ordered (5 K) crystal phase. The temperature dependence of the biexciton binding energy, on the other hand, makes dynamic disorder an extremely pertinent parameter in many-body correlations and thus assumes relevance for high-density ( $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) dynamics. We interpret this as a consequence of their more delocalized nature implied by the lower biexciton binding energy with respect to the single-exciton binding energy, which makes them more sensitive to dynamic disorder induced by localized lattice fluctuations.

Of all semiconductor systems probed so far, biexcitons in 2D perovskites are amongst the most strongly bound[57]. This indicates that at room temperature and sufficiently high excitation densities, they will be the dominant photoexcitation, yielding an important non-radiative channel for exciton population. An Auger-like channel is expected to play a major role in the performance of lasing devices by increasing the lasing thresholds[52]. The highlighted effects of dynamic disorder must thus be accounted for in the optimization of these promising materials for optoelectronic applications. In the case that biexcitons are the emissive species used for the lasing action as suggested by Kondo et al. with 2D perovskites[55], crystal lattices that can house stable biexcitons should be appropriately designed and optimized.

## 6.5 Conclusions and Outlook

We conclude that in a model metal-halide *single-layer* two-dimensional hybrid semiconductor, biexcitons are primary photoexcitations at sufficiently high density ( $\gtrsim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) in spite of a highly complex disordered energy landscape. By means of temperature-dependent absorption, wide-angle X-ray scattering, and Raman spectroscopy,

pies, we have associated contributions of lattice motion to the dynamic disorder that renormalizes exciton energies. These lattice dynamics affect substantially biexciton binding energies such that at 5 K these are 25% higher than at ambient temperature, read directly by means of two-dimensional coherent excitation spectroscopy. Nevertheless, given our measurement of a binding energy of 44 meV at room temperature, only  $\sim 10\%$  of biexcitons would dissociate at steady state under ambient conditions. This underlines the importance of studying multi-excitonic structure in these materials as a function of chemical and crystalline structure. We consider it an opportunity to extend these ultra-fast spectroscopic studies as a function of lead halide octahedral distortion induced by the organic templating cation[17]. We suggest that control of the details of dynamic disorder can be achieved by means of the nature of the organic moiety. This will provide a rich materials parameters space to explore many body correlations beyond atomically-single-layer semiconductors such as transition-metal dichalcogenides.

Multi-particle correlations are at the heart of the quantum phase transitions — exciton-Mott transitions and Bose-Einstein condensation[13], which are the primary mechanisms leading to photonic and polaritonic lasing, respectively, in semiconductors. Conceptualizing the effect of lattice fluctuations on the co-operative behavior of the coherent electronic excitations in such phases is thus not only of technological significance, but also a new frontier for semiconductor physics of highly disordered yet strongly excitonic semiconductors.

## **Appendix A : Sample Preparation**

For the preparation of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  thin films, the precursor solution (0.1 M) of the perovskite  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  was prepared by mixing  $(\text{PEA})\text{I}$  with  $\text{PbI}_2$  in 1 : 1 ratio in DMSO. For example, 24.9 mg of  $(\text{PEA})\text{I}$  and 23 mg of  $\text{PbI}_2$  were dissolved in 500  $\mu\text{L}$  of DMSO. The solution was heated at  $100^\circ\text{C}$  for 1 hour and then spin-coated on glass substrates at 4000 rpm for 30 s. Finally, the samples were annealed at  $100^\circ\text{C}$  for 15 minutes to

obtain the formation of orange films. For the preparation of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  crystals,  $\text{PbO}$  (223.2 mg) was dissolved in 2 mL of aqueous HI solution together with 170  $\mu\text{L}$  of 50% aqueous  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . In a different vial, 92.4  $\mu\text{L}$  of phenethylamine were added to 1 mL of HI 57% wt, resulting in the formation of a white precipitate which is quickly re-dissolved under heating. This solution was then added to the  $\text{PbO}$  solution, and the mixture was stirred at 150°C on a hotplate. The stirring was stopped after 10 minutes, leaving the solution to cool down at room temperature. After 24 hours, the resulting orange crystals were collected by filtration and dried at 100°C under vacuum. Perovskite powders for WAXS characterization were obtained by gently grinding the crystals in a mortar.

## **Appendix B : Absorption and Raman spectroscopies**

Temperature-dependent absorption measurements were carried out using a commercial Perkin-Elmer UV/Vis spectrophotometer. The sample was kept in a continuous flow static-exchange gas cryostat (Oxford Instruments Optistat CF). Measurements were taken in steps during the heating up cycle, after going to liquid helium temperatures. The non-resonant Raman measurements at 718 nm excitation wavelength were taken in a near backscattering configuration with a continuous-wave Ti :Sapphire laser (Spectra Physics, Matisse TS) using 100 mW excitation power. The beam was focussed on the sample by a cylindrical lens, resulting in a spot size of about 1 cm  $\times$  50  $\mu\text{m}$ . The spectrum was detected by a liquid nitrogen cooled Princeton Instruments CCD in conjunction with a Jobin-Yvon U1000 double spectrometer.

## **Appendix C : Temperature-dependent X-ray diffraction measurements.**

Thin film X-Ray diffraction was performed in a BRUKER D8 ADVANCE with Bragg Brentano geometry,  $\text{CuK}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), step increment of 0.02°, and 1 s of acquisition time. The SAXS/WAXS system Nano-inXider from Xenocs (power range 50 kV, 0.6 mA) equipped with Linkam HFSX350 temperature stage was used for temperature-dependent measurements of perovskite powders. The measurements were performed with beam size of 200  $\mu\text{m}$ , flux 4 Mph/s, cooling-heating rate of 3°C, 1 min



stabilization time and 5 min exposure time. The software TOPAS 3.0 was used to perform Pawley fit by fundamental parameters approach. The starting lattice parameters were taken from the reference structure reported by J. Calabrese et al.[11]. Peak profile and background were fit, respectively, with a TCHZ Pseudo-Voigt function and a Chebichev polynomial of fifth order with  $1/x$  function. The zero error, scale factor, linear absorption coefficient, and lattice parameters were refined during the fitting.

## **Appendix D : Multidimensional spectroscopy**

The multidimensional spectrometer used in this work consists of COLBERT, a design of superior phase-stability developed by Turner and Nelson[103]. Such phase stability is passively achieved by delaying the pulses using phase-shaping only and propagating the beams through a common set of optics. The spectrometer uses pulses generated by a home-built two-pass non-collinear optical parametric amplifier (NOPA) pumped by the output of a 1-kHz Ti :Sapphire regenerative amplifier system (Coherent Astrella). Before entering COLBERT, the NOPA's output is spatially filtered using a pinhole to obtain a clean Gaussian profile. COLBERT's pulse-shaper is also used to compress the pulses near the transform limit using chirp scan[63] and MIIPS[113]. For the dataset presented here, this resulted in pulses of 21-fs temporal full-width at half-maximum (FWHM) as measured by second harmonic generation collinear frequency resolved optical gating (SHG-CFROG)[3]. More details concerning the pulse temporal characterization and compression can be found in Section S5 in Supplemental Material.

Four beams with 3-mm diameter were focused on the sample using a 20-cm achromatic lens to generate the non-linear signal. The beams were generated by sending the input beam through a diffractive optical element (DOE) designed such that the transverse wavevectors of each beams resides in the opposite corners of a square. Each pulse carried 15 nJ amounting to a fluence of about  $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  except the beam used for heterodyne detection which was attenuated a thousandfold to prevent any non-linear interaction with the sample. The sample was held in a cold-finger closed-cycle cryostat (Montana Instru-

ments Cryostation) with the active layer in firm contact with the cold finger.

The fluence of  $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  used in the experiment corresponds to a photon density of  $2.6 \times 10^{13} \text{ ph}/\text{cm}^2$ . Considering an optical penetration depth of 288 nm and the thickness of a single layer to be 0.8 nm, we can estimate the number of photons absorbed in the top layer by multiplying the incident fluence with the thickness ratio of the single layer to the whole sample, which gives  $7.2 \times 10^{10} \text{ ph}/\text{cm}^2$ . This density is well below the density threshold for Mott transition, which can be roughly estimated to be  $2.2 \times 10^{11} \text{ excitons}/\text{cm}^2$ , considering an exciton Bohr radius of 12 nm. We note that the actual Mott density is likely to be higher than this estimate, given that the simple scenario considered here does not take into account dielectric confinement and exciton renormalization effects.

## **Appendix E : Author Contributions**

FT and SN collected the 2D spectroscopy data and carried out their analysis, supervised by ARSK and CS (Silva). SN and VAD measured the Raman spectra, supervised by RL. SN measured the absorption data, supervised by AP and ARSK. TS and LYM carried out the temperature-dependent X-ray scattering measurements. DC carried out the synthesis of the materials, supervised by CS (Soci). FT, SN, ARSK, and CS (Silva) led the conceptual development of the project. All authors contributed to the redaction of the manuscript. ARSK and CS (Silva) are to be considered co-principal investigators, and FT and SN are to be considered first co-authors.

## 6.6 Supplementary information

### 6.6.1 Structural characterization

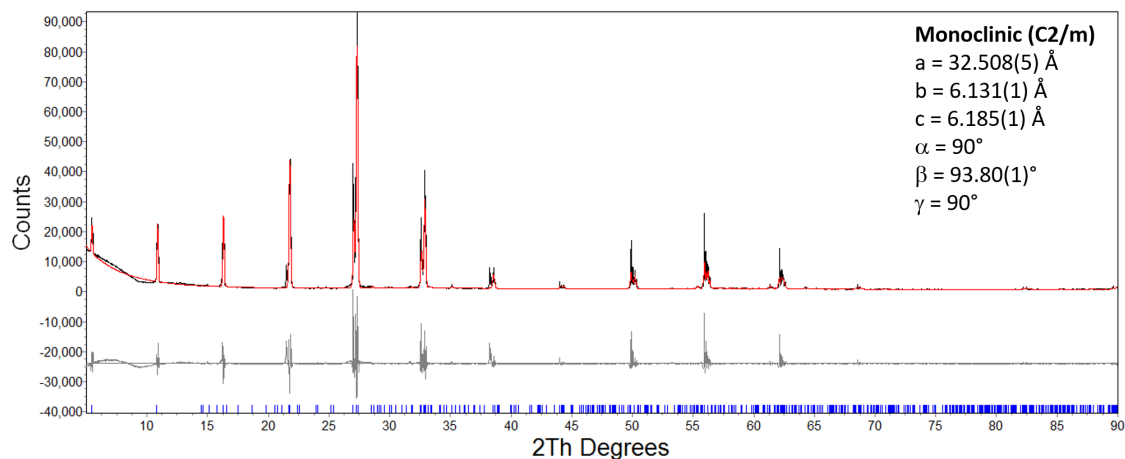


FIGURE 6.5 X-ray diffraction pattern of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  crystals before grinding and corresponding Pawley fit : experimental (blue) and calculated (red) diffraction pattern. The grey line is the difference between the observed and experimental pattern, while the blue marks indicate the reflections expected for the corresponding perovskite phase

Fig.6.5 shows the XRD pattern of the  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  single crystals and corresponding Pawley fit, before grinding. The diffraction pattern is fully consistent with the expected monoclinic structure (C2/m). The  $h00$  reflections are enhanced due to the strong preferential orientation of the crystals in this direction. For the temperature dependent measurements, powdered crystals are used, Fig.6.6(A) and Fig.6.6(B) show the Pawley fit of the wide-angle X-ray scattering (WAXS) signal measured on the powders at room temperature and at 83 K, respectively. Fig.6.6(C) shows the Pawley fit of the XRD pattern of thin films of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  using the lattice parameters extracted from powder diffractograms at 298 K and establishes the equivalence of XRD analysis of powdered crystals and thin films. Powder WAXS patterns for the entire temperature range is plotted in Fig.6.7(A) and the comparison between the RT and 83 K is explicitly shown in Fig.6.7(B). We did not observe any phase transition in the entire temperature range. The change in the diffraction pattern is consistent with the gradual shrinkage in the unit cell volume reducing the temperature, but the material maintains the same phase.

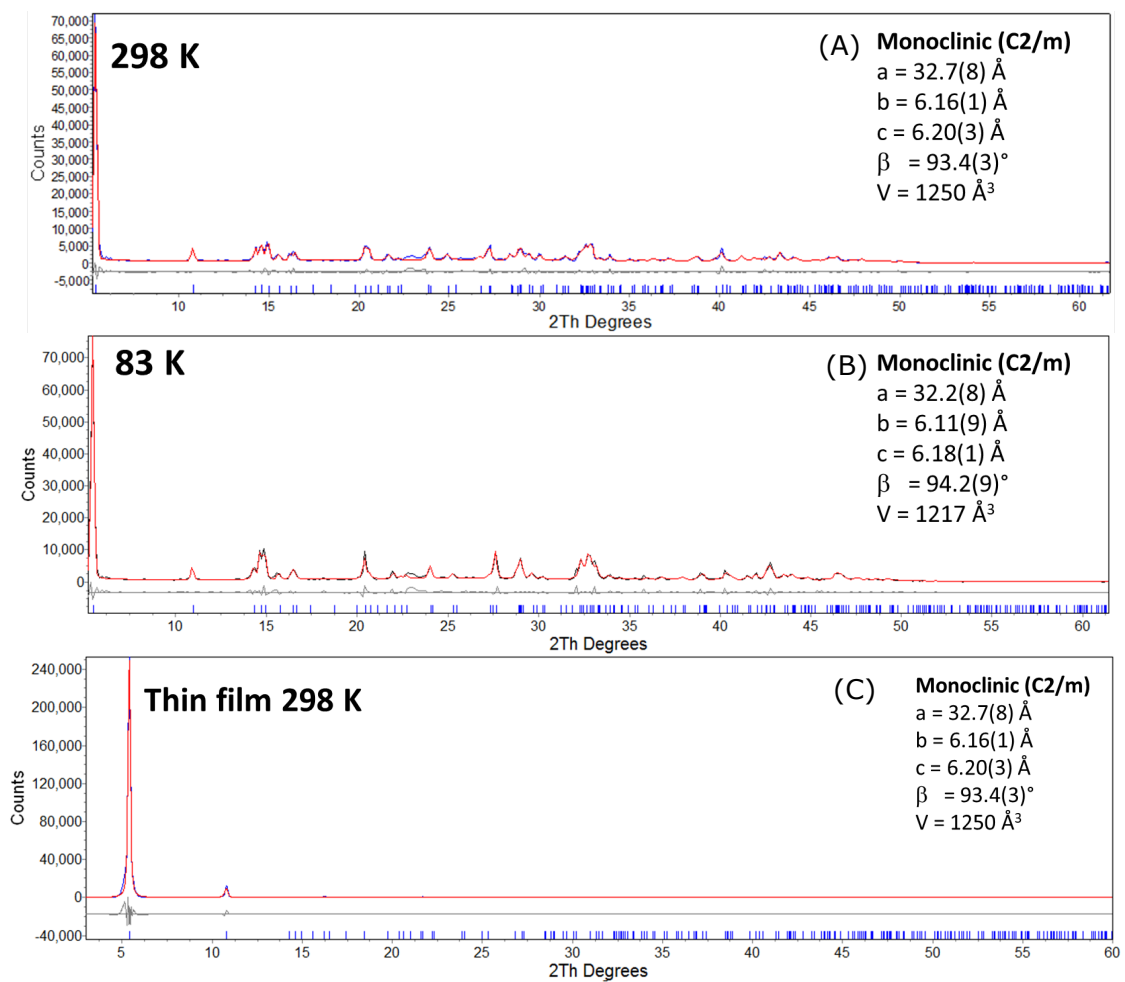


FIGURE 6.6 Pawley fit of WAXS signal measured on  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  powders from ground crystals and at (A) 298 K and (B) 83 K. (C) Pawley fit of the signal from the thin film. The film is strongly oriented towards the 200 direction.

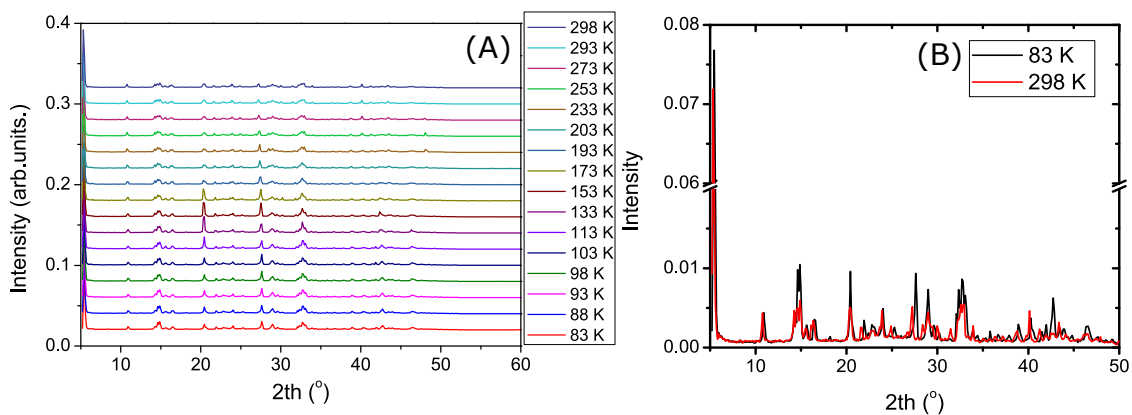


FIGURE 6.7 (A) Powder XRD spectra at different temperatures. (B) Comparison between the spectra at 298 K and 83 K

### 6.6.2 Linear absorption

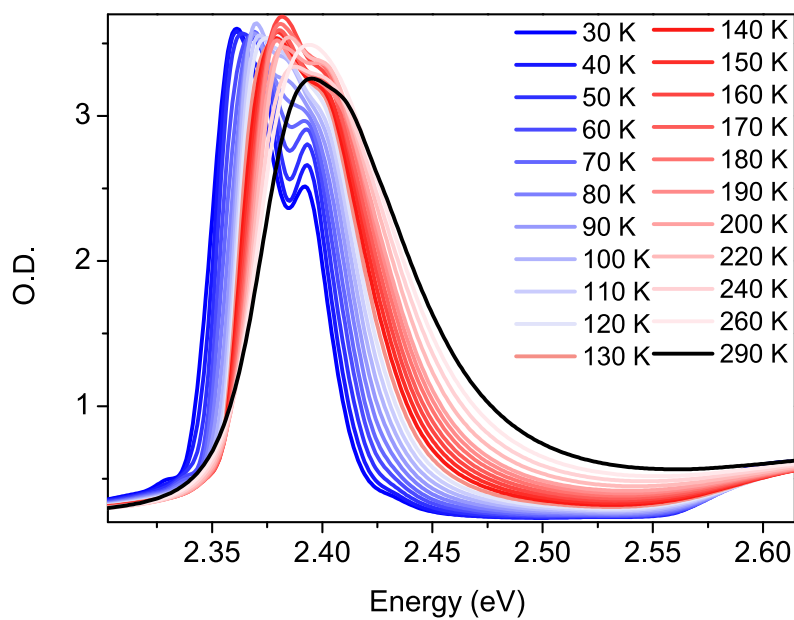


FIGURE 6.8 Absorption spectra of the sample taken at different temperatures

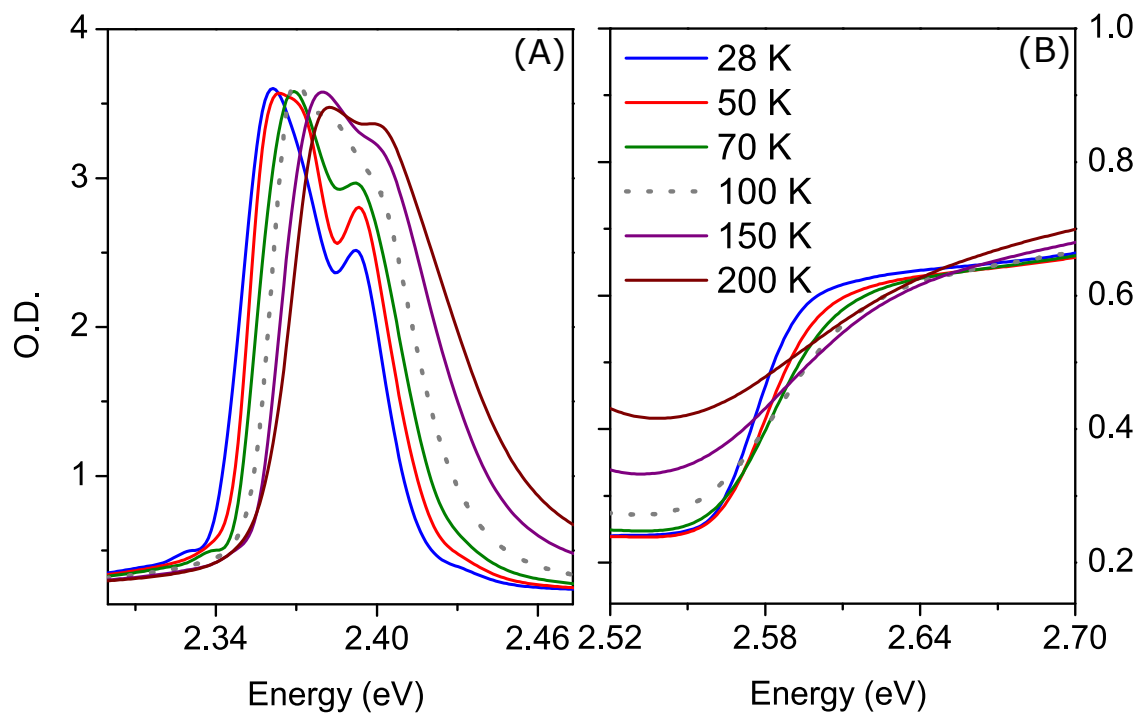


FIGURE 6.9 Absorption spectra of the sample taken at different temperatures

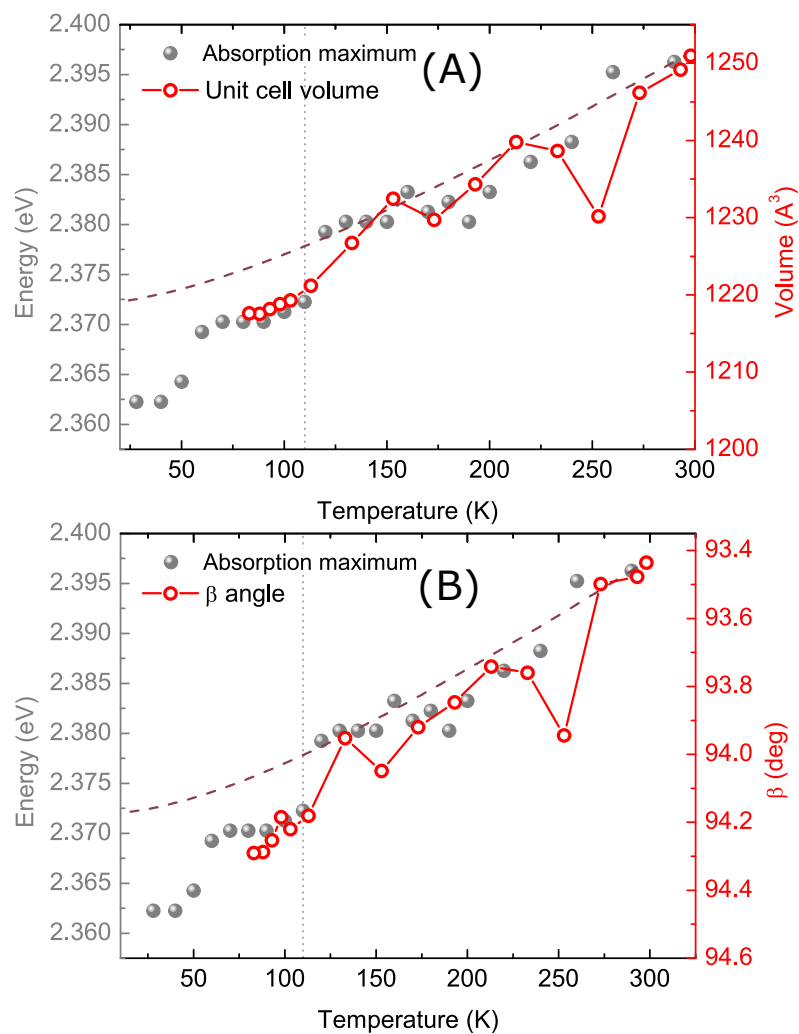


FIGURE 6.10 Absorption peak versus structural parameters from XRD - Temperature dependence

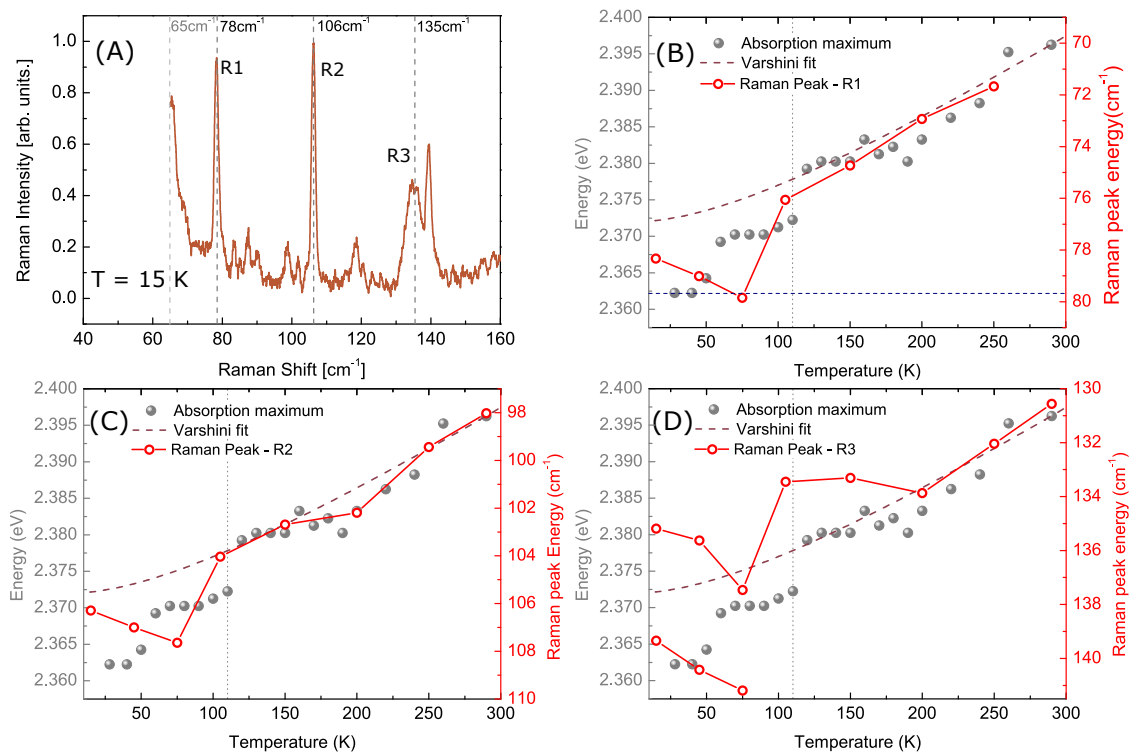


FIGURE 6.11 Absorption peak versus Raman modes - Temperature dependence



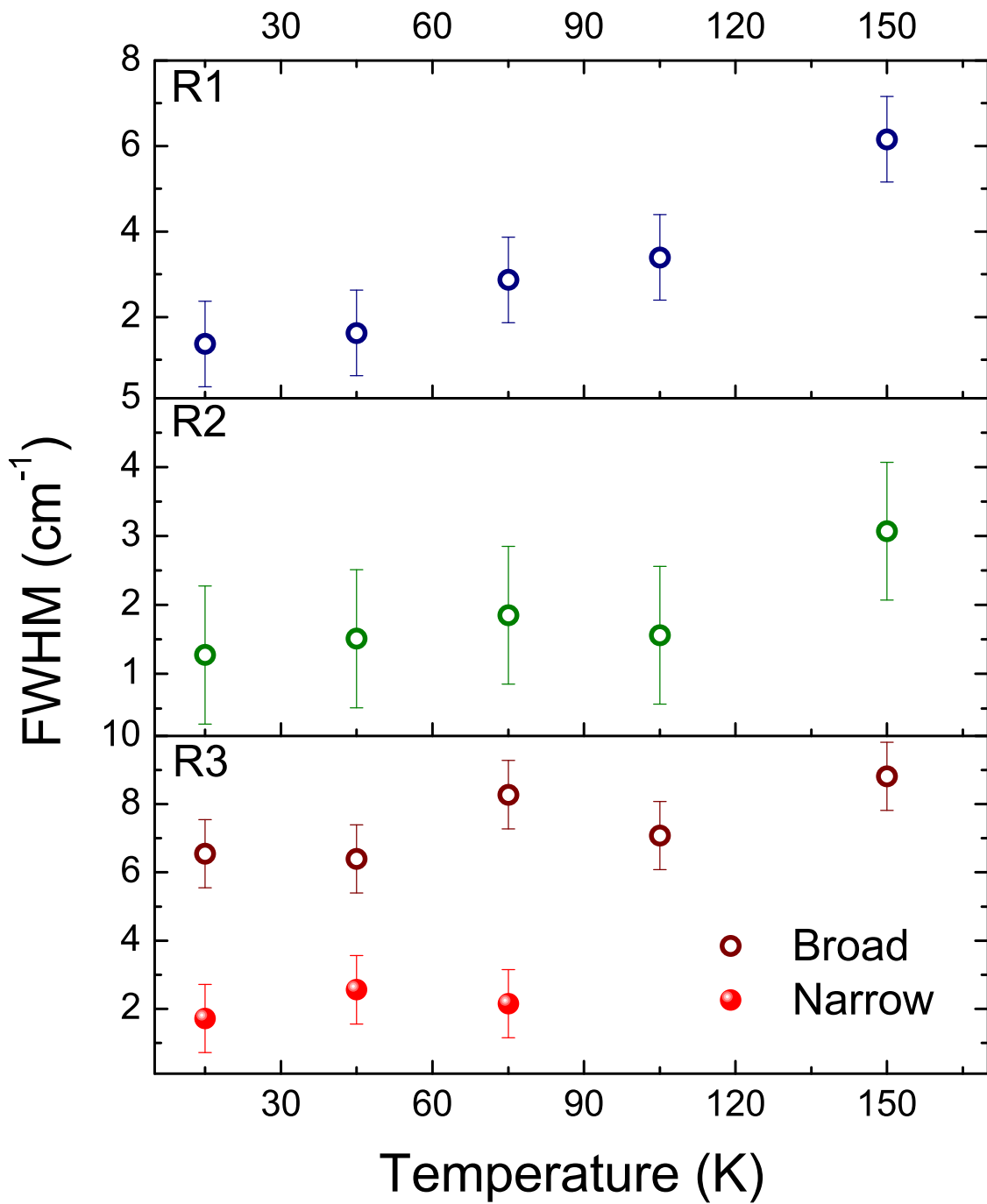


FIGURE 6.12 Temperature dependence of the FWHM of R1,R2 and R3 peaks of the Raman spectra

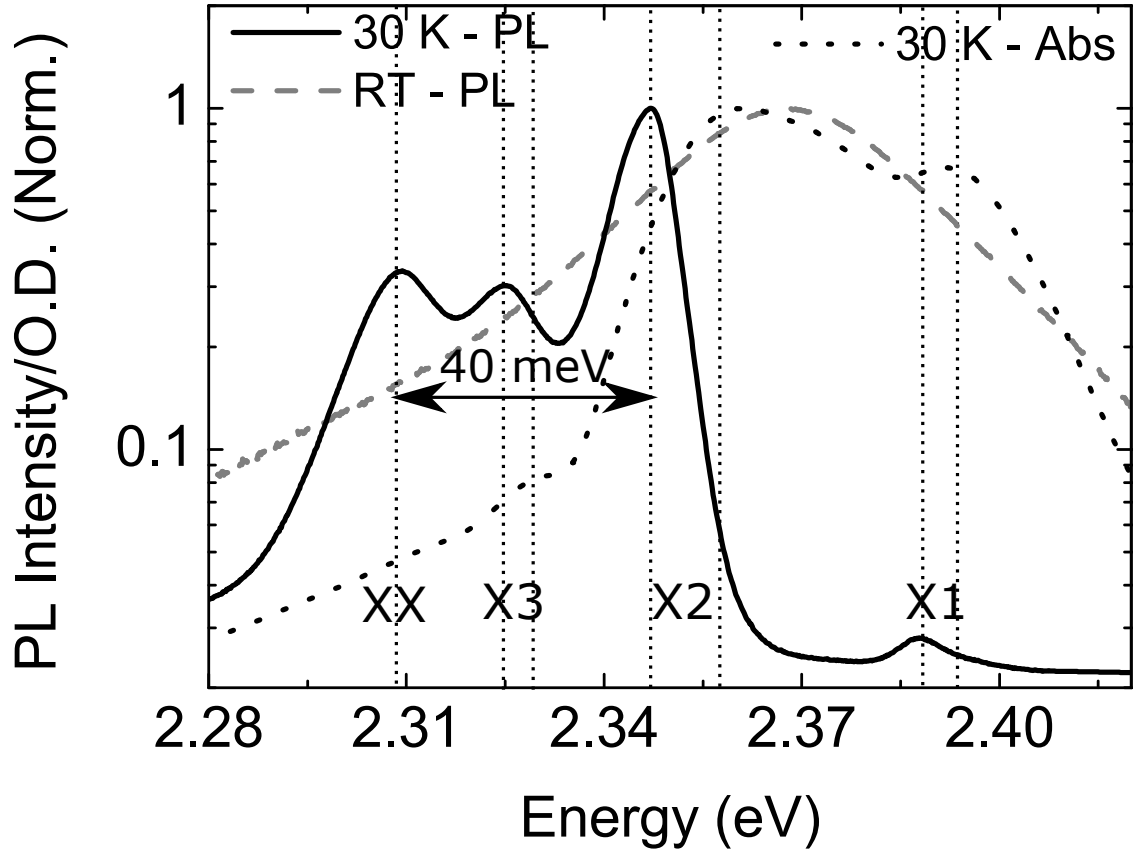


FIGURE 6.13 PL - Temperature dependence

### 6.6.3 Rephasing and non-rephasing 1Q spectra

Typically, 3rd order two-dimensional spectra such as the ones presented in this letter are obtained by sending a sequence of 3 pulses on the sample and collecting the resulting four-wave mixing (FWM) signal by interference with a slightly delayed fourth beam called a local oscillator (LO). This allows not only the simultaneous measurement of the spectral amplitude and phase of the signal, but also allows the use of phase cycling to remove any undesired contribution polluting our signal. These beams, labelled  $A$ ,  $B$ ,  $C$  and  $LO$ , each carry a wavevector  $\vec{k}_A$ ,  $\vec{k}_B$ ,  $\vec{k}_C$  and  $\vec{k}_{LO}$ .

Wavevector conservation imposes the desired signal to be generated at  $\vec{k}_S = \vec{k}_B + \vec{k}_C - \vec{k}_A$  coinciding with the direction of the LO beam. In this geometry, beam  $A$  acts as the so-

called conjugate beam since its wavevector contributes negatively to  $k_S$  while all other beams are non-conjugate beams. When a two-dimensional spectrum is acquired with pulse sequences where the last beam to interact with the sample is non-conjugate, a one-quantum (1Q) spectrum is obtained. This family of measurements is so called since it probes transition from the ground state to states attainable by a single light-matter interaction and associated excited state absorption. The delay between the first and second pulse  $t_{abs}$  is scanned and Fourier transformed to yield an absorptive frequency axis  $\omega_{abs}$ . The delay between the second and last pulse or population time  $t_{pop}$  is not transformed since it generally only involves monotonically decaying population dynamics. Rephasing or non-rephasing 1Q spectra are obtained when the first pulse interacting with the sample is respectively conjugated or non-conjugated. Summing the real part of both of these yields a total correlation or purely absorptive 1Q spectra. This incarnation of a two-dimensional spectra yields the highest spectral resolution and clearly shows coherence and population transfer between spectral features as well as excited state absorption (ESA) as negative and positive features respectively. In figures 6.14 and 6.15, we present the real and imaginary parts of both rephasing and non-rephasing spectra corresponding to the total correlation spectra shown in this letter. Rephasing and non-rephasing spectra were not acquired simultaneously but during the same streak of experiments. An animated figure of the population time evolution of the total correlation spectra is also available online. The pump beam spectra was closely monitored during the acquisition of the data to ensure the experimental condition were exactly the same from acquisition to acquisition.

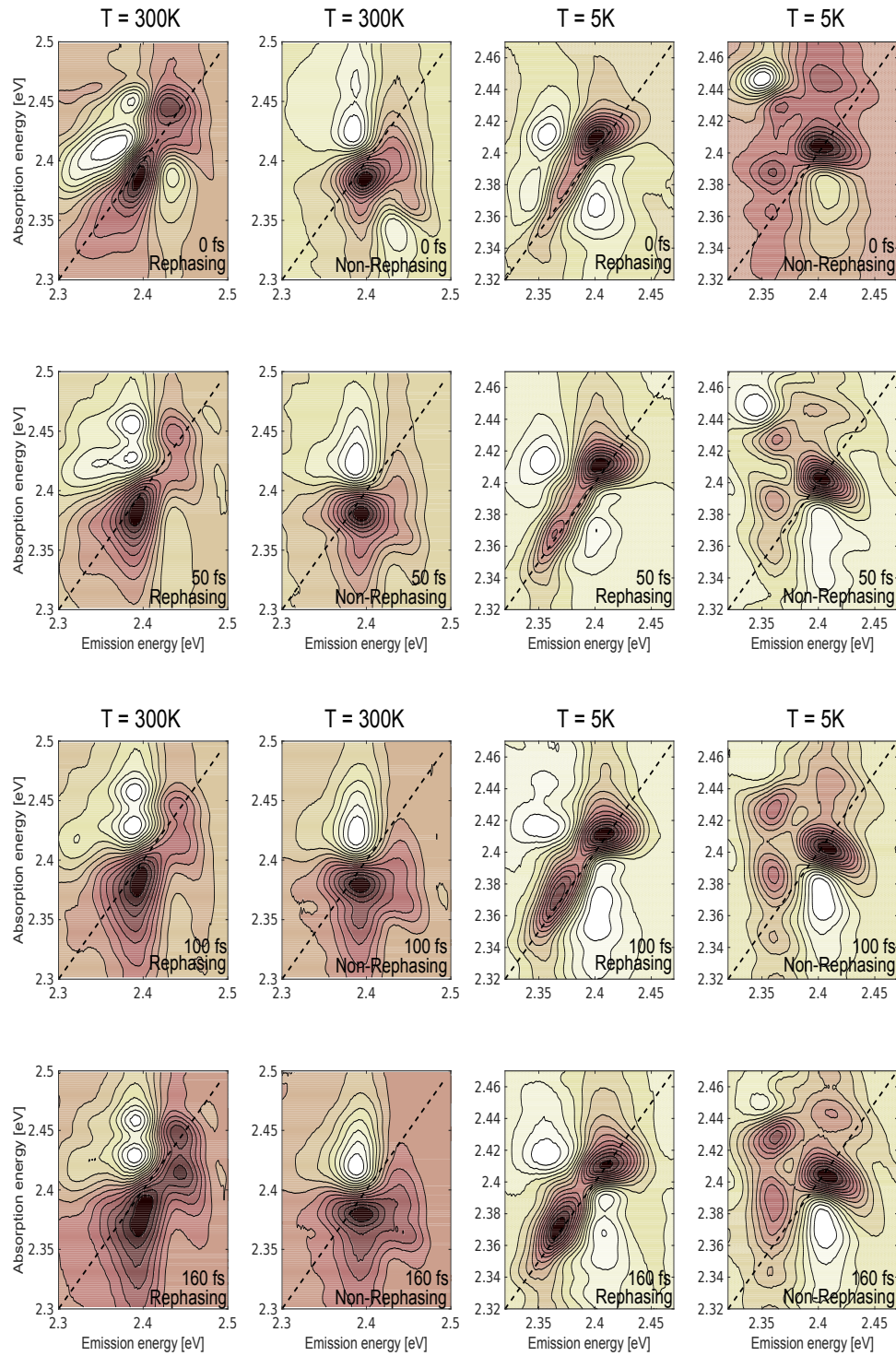


FIGURE 6.14 Real part of rephasing and non-rephasing spectra for the corresponding 1Q spectra shown in this letter.

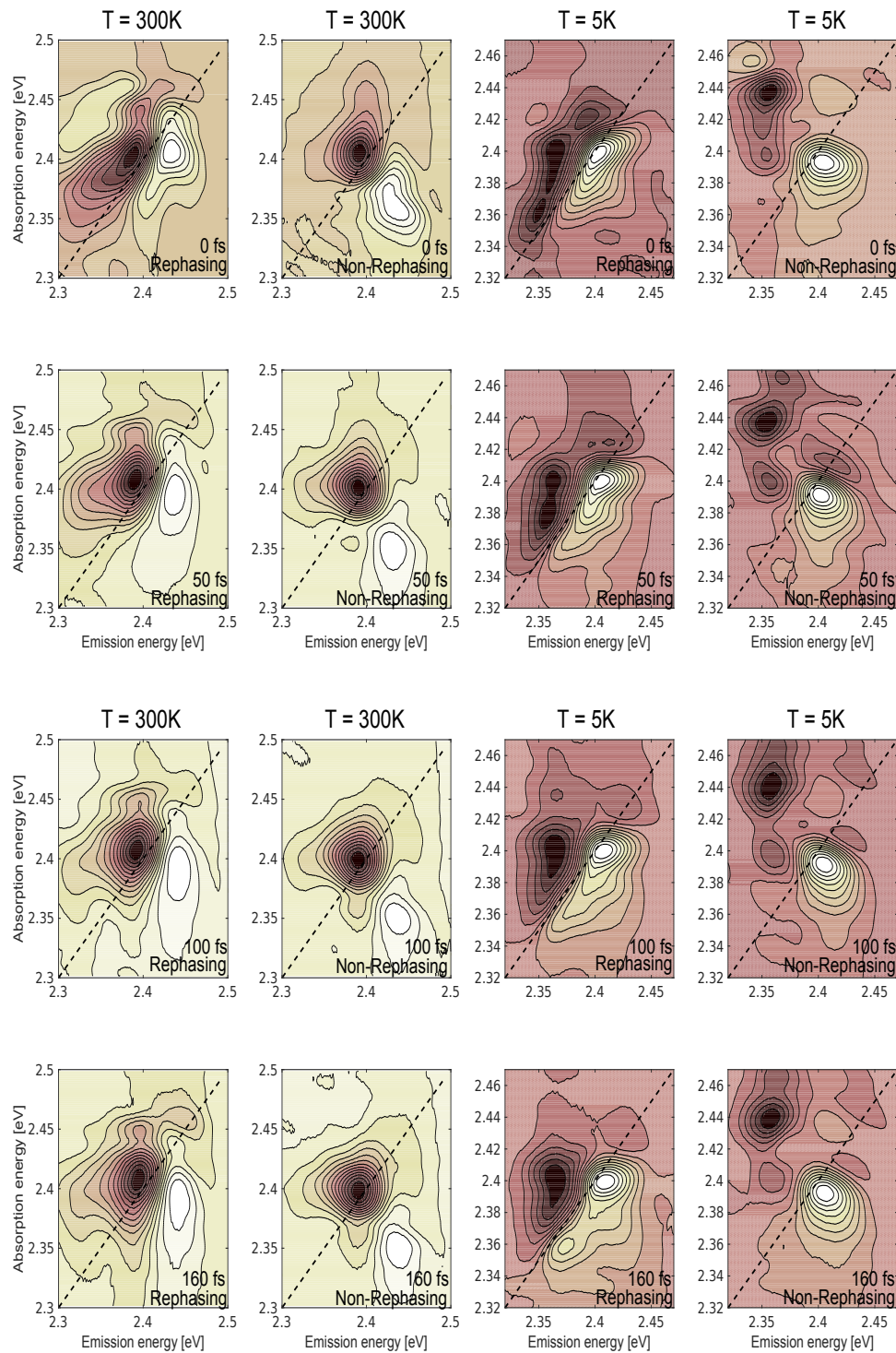


FIGURE 6.15 Imaginary part of rephasing and non-rephasing spectra for the corresponding 1Q spectra shown in this letter.

#### 6.6.4 Dynamics

As previously mentioned, even though the population time generally does not involve oscillating coherences, it still carries information concerning the ultrafast population dynamics present within the system under study. In the main text, we invoke the presence of relaxation dynamics to infer the presence of cross-peaks buried within strong excited state absorption feature. We present in figure 6.16 the evolution during the population time of the ratio of two diagonal features in the total correlation spectra presented in the main text. As stated in the main text, excitations at low temperature quickly relax to lower energy states while they stabilize around some distribution at room temperature.

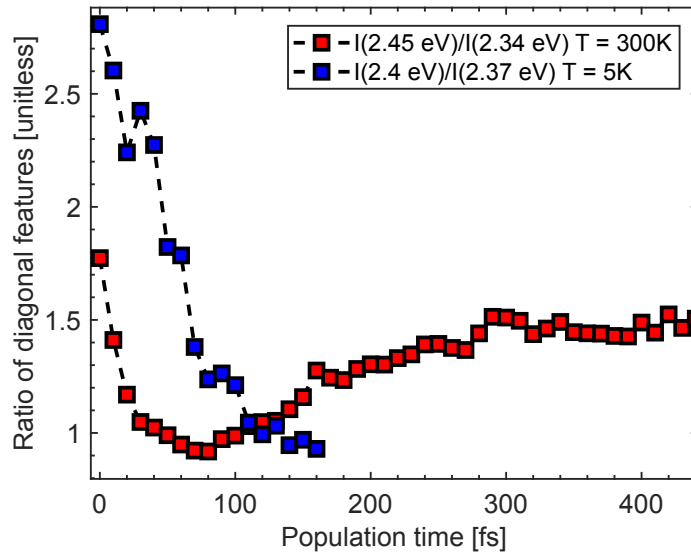


FIGURE 6.16 Evolution with population time of the ratio of the diagonal features in total correlation spectra at low (blue squares) and room temperature (red squares). The chosen spectral position along the diagonal differs to accommodate redshift of the absorption spectra at low temperature.

#### 6.6.5 Pulse Characterisation and compression

Clean short pulses are essential to obtain a meaningful 2D spectrum devoid of any artefact arising from non time-ordered interactions. Before being sent into COLBERT, the input beam from the non-collinear optical parametric amplifier was precompressed

using a folded single prism compressor [2]. For both characterisation and compression procedures, a  $30\text{ }\mu\text{m}$  thin BBO crystal was placed at the sample position inside the cryostat before cooldown. All 4 beams are individually compressed using two iterations of chirp scan [62] followed by as many iterations of the MIIPS algorithm [112] as required for any detectable group delay dispersion (GDD) to disappear. Beams are routinely compressed under  $50\text{ fs}^2$  of GDD using this method. One of the beams is then characterized (usually the local oscillator) in the same configuration using collinear frequency resolved optical gating (CFROG). The replica of the pulse under study is generated by applying a cosine modulation pattern on the phase pattern inferred by the previous compression procedure [107]. Artefacts arising from the colinear nature of the measurement are then removed by a two-dimensional fourier transform [3]. The FROG trace obtained before performing the experiments presented in this letter is shown in figure 6.17b along with the extracted autocorrelation trace (a). The full width at half maximum (FWHM) of the latter indicates a pulse of 21 fs of temporal FWHM. To confirm that all other pulses are also correctly compressed, their cross-correlation with the beam characterized by CFROG is checked to be equal or under the previously obtained pulse width.

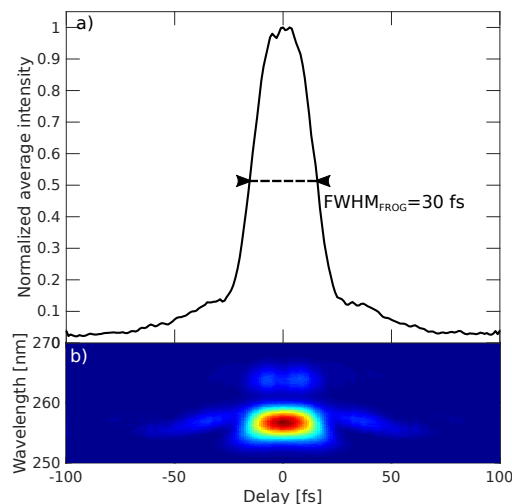


FIGURE 6.17 (a) Spectral integration of the FROG trace presented in (b) for the local oscillator beam after compression

### 6.6.6 COLBERT

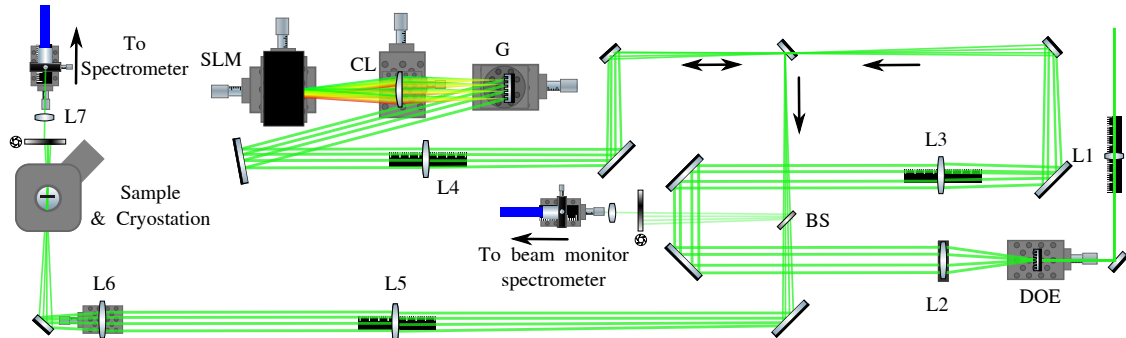


FIGURE 6.18 A schematic of our home built multidimensional spectrometer. Lenses L1 to L7 relay the image the four beams generated by a diffractive optical element (DOE) to the sample. The diffractive pulse shapper composed of a spatial light modulator (SLM), a cylindrical lens (CL) and a grating (G) modulates in phase and amplitude the spectrum of each of the 4 beams. A beam sampler (BS) inserted after the pulse shapper collects a small fraction of the beams sent to the sample for continuous monitoring of the pump spectra.

To acquire the multidimensional spectra presented in the main text, we used a home-built COLBERT, a pulse-shapper based multidimensional spectrometer developed by the Nelson group. A detailed description of the inner workings of the spectrometer, its construction, calibration and operation can be found in an excellent review by the same group [103]. Since our implementation differs slightly, we present a sketch of it in figure 6.18. Differences include the use of an additional spectrometer to monitor the pump spectrum during the course of an experiment and the use of fiber optics to collect the weak signals involved in these experiments. The use of large core multimode fibers of short lengths allows the flexibility of fiber optics to be used without the addition of non-linear artefacts in the acquired spectra. Additionally, since the signal and local oscillator acquire the same spectral phase during propagation in dispersive medium, the interference pattern (or relative phase) is unaffected.



## CHAPITRE 7

### ARTICLE 2 : THE DEPENDENCE OF LATTICE MOTION ON ORGANIC CATION SUBSTITUTION IN TWO-DIMENSIONAL HYBRID LEAD-HALIDE PEROVSKITES

Le second article de ce mémoire est le plus important dans le cadre de cette recherche. En effet, il compare les deux échantillons, soit le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  et le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , afin de voir les différences et les similarités dans leur structure avec des mesures Raman en fonction de la température. Les modes Raman des échantillons sont identifiés en fonction des modes de vibrations des molécules en question grâce à des calculs théoriques de DFT.

L’auteur de ce mémoire est aussi le premier auteur de cet article. Ainsi, ses contributions principales sont : la synthèse des échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  expliquée au chapitre 3, toutes les mesures Raman de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  et  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  avec le montage et les manipulations du chapitre 5 ainsi que les mesures d’absorption de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ .

Les résultats de cet article révèlent l’importance et le rôle de la partie organique dans la réorganisation de la maille élémentaire en fonction de la température pour les échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  et de  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . En résumé, ces résultats illustrent que le degré de désordre dynamique dans la maille élémentaire de ces composés est différent, notamment dû à la composition de leur partie organique ayant un impact différent sur leur structure. Même si la composition chimique des plans inorganiques des échantillons étudiés sont similaires, la différence dans leur cation organique change leurs interactions intermoléculaires, ce qui se reflète par la présence ou non de modes vibrationnels dans les spectres Raman.

Soumis dans ArXiv : <https://arxiv.org/abs/1812.05255>

## The dependence of lattice motion on organic cation substitution in two-dimensional hybrid lead-halide perovskites<sup>†</sup>

Vlad Alexandru Dragomir,<sup>1</sup> Stefanie Neutzner,<sup>3</sup> Claudio Quarti,<sup>2</sup> Daniele Cortecchia,<sup>3</sup>  
Annamaria Petrozza,<sup>3</sup> Sjoerd Roorda,<sup>1</sup> David Beljonne,<sup>2</sup> Richard Leonelli,<sup>1</sup>  
Ajay Ram Srimath Kandada,<sup>3,4</sup> and Carlos Silva<sup>4</sup>

### 7.1 Abstract

By means of non-resonant Raman spectroscopy and density functional theory calculations, we measure and assign the vibrational spectrum of two distinct two-dimensional lead-iodide perovskite derivatives. These two samples are selected in order to probe the effects of the organic cation on lattice dynamics. One templating cation is composed of a phenyl-substituted ammonium derivative, while the other contains a linear alkyl group. We find that modes that directly involve the organic cation are more prevalent in the phenyl-substituted derivative. Comparison of the temperature dependence of the Raman spectra reveals differences in the nature of dynamic disorder, with a strong dependence on the molecular nature of the organic moiety.

### 7.2 Introduction

Hybrid organic-inorganic metal-halide perovskites (HOIPs) are a class of ionic semiconductors that are characterized by the ‘softness’ of the crystal lattice [32]. This gives rise to complex lattice dynamics that define the nature of charge transport [66, 101] and relaxation processes [95], as well as the nature of dynamic disorder [47]. Although it was

---

<sup>1</sup> Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

<sup>2</sup> Laboratory for Chemistry of Novel Materials, Department of Chemistry, Université de Mons, Mons, Belgium

<sup>3</sup> Center for Nano Science and Technology, Istituto Italiano di Tecnologia, Milano, Italy

<sup>4</sup> School of Chemistry and Biochemistry and School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, United States

<sup>†</sup> Electronic Supplementary Information (ESI) available : [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI : 10.1039/cXCP00000x/

initially argued that the motion induced by the organic-inorganic interactions has considerable impact on the dynamic disorder of the lattice [5, 9], later works demonstrated that such motion is ubiquitous to the metal-halide perovskite structure, even within all-inorganic frameworks [117]. However, some experiments have also provided evidences for the non-trivial influence of the organic cation motion on the carrier induced lattice deformation and subsequently on the polaron formation dynamics [69].

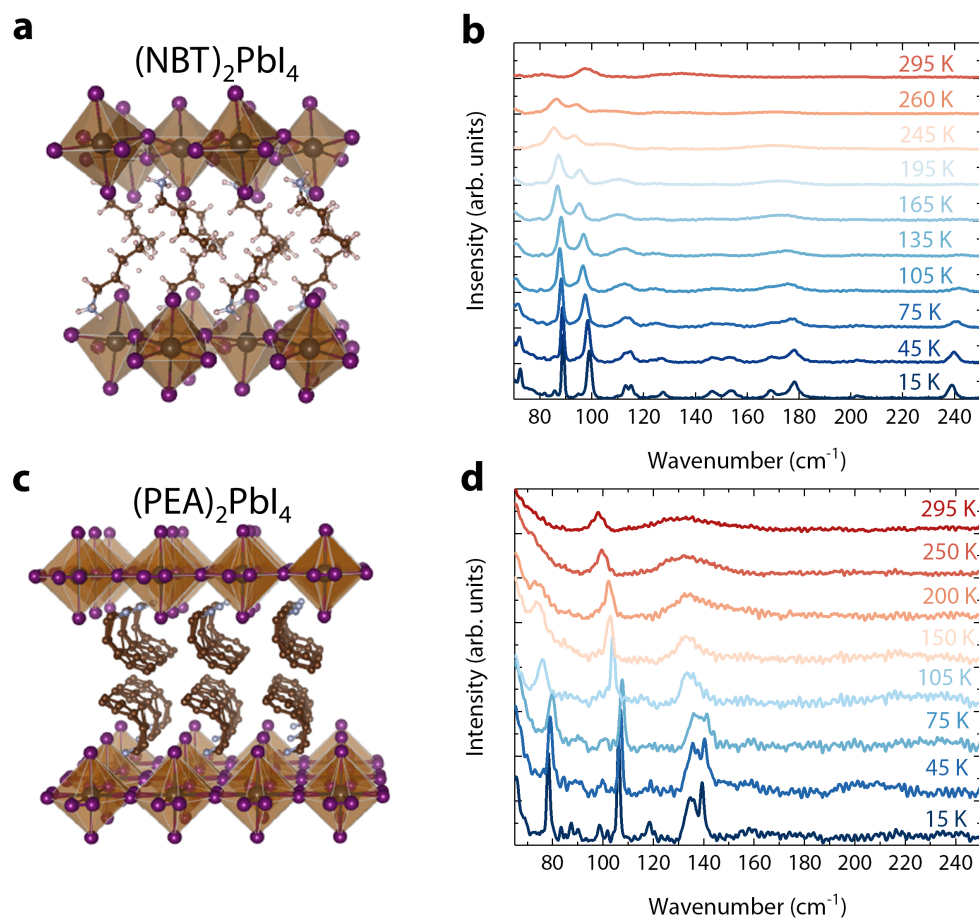


FIGURE 7.1 **Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIP's).** (a) Crystal structure of the low temperature phase of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  (b) Raman spectra of single crystals of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  taken at a set of temperatures between 15 K and 295 K. (c) Crystal structure of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  perovskite. (d) Raman spectra of single crystals of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  taken at a set of temperatures between 15 K and 295 K. The measurements are done in vacuum using a cold finger cryostat with the pump at 730 nm and a pump power of 100 mW.

We have recently demonstrated that such polaronic effects can be perceived even within two-dimensional counterparts of the 3D HOIPs. When chosen appropriately, the organic cation in the crystalline motif in perovskitoid derivatives separates the single layers of metal-halide octahedra lattices planes and thus electronically decouples them from each other. This results in quantum-well-like structures as exemplified in Fig. 7.1(a) and (b) for two distinct cations, n-butyl ammonium (NBT) and phenylethylammonium (PEA) respectively. Strong quantum and dielectric confinement effects give rise to Wannier excitons with extraordinarily high binding energy compared to III-V semiconductor quantum wells, for example, in the order of 200–300 meV [7]. However, as opposed to Wannier excitons in quantum wells, the exciton absorption lineshape exhibits rich spectral structure that we have attributed to polaronic effects [73, 97] — excitons induce long-range lattice deformations due to Coulomb interactions. The fundamentally important question arising from this identification is the following : how do the lattice dynamics imposed by the cation A influence the excitonic properties of this class of materials ?

In this article, we carry out non-resonant Raman spectroscopy on two derivatives of a *single layer* lead-iodide perovskite,  $A_2PbI_4$  ( $A$  = n-butylammonium and phenylethylammonium), as a function of temperature over the range 15–295 K. In one sample, the organic cation A consists of an ammonium derivative containing a linear alkyl chain, while in the other one it includes phenyl substitution. We find that the temperature-dependent Raman spectrum is strongly dependent on the nature of the cation, with the organic cation contributing more directly to Raman-active modes with frequency  $\leq 200 \text{ cm}^{-1}$ . We discuss the evolution of the Raman spectra with temperature in light of these differences between the two samples investigated, and we conclude that the nature of dynamic disorder at room temperature is distinct.

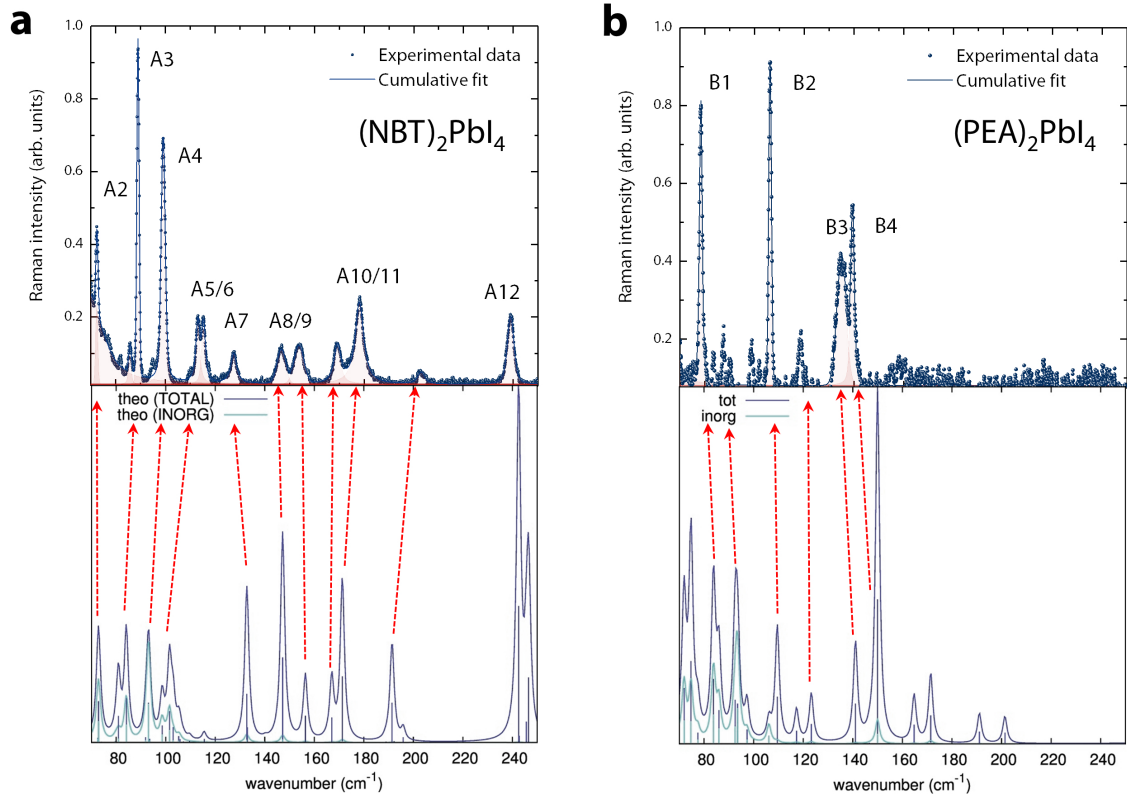


FIGURE 7.2 **Raman Stokes spectra of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ .** (a) Experimental and theoretical assignment of Raman Stokes spectra of single crystals of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  at 15 K. (b) Experimental and theoretical assignment of Raman Stokes spectra of single crystals of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  at 15 K.

### 7.3 Results

In the current work, we are particularly interested in discerning the evolution of the vibrational spectra below room temperature.  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  undergoes a crystal phase transition in the range of 220 - 260 K (depending on the direction of the temperature scan), below which the  $\text{PbI}_6$  octahedra are subjected to significant out-of-plane tilt, as represented in Fig. 7.1(a).  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , on the other hand does not show any first order phase transition in the probed temperature range, as confirmed by X-ray scattering measurements at least till about 77 K [98]. The corresponding crystal structure with minimum octahedral distortion is shown in Fig. 7.1(c). Fig. 7.1(b) and (d) show the non-resonant

Raman spectra taken from single crystals of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  respectively over a wide temperature range. Close to room temperature, the Raman response of both the samples are composed of broad spectral lineshapes with peaks centered around  $100\text{ cm}^{-1}$  and  $130\text{ cm}^{-1}$ . A broad peak leading to a central peak is also evident, especially in the case of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Yaffe et al. [117] made similar observations from temperature dependent low-frequency Raman measurements on hybrid lead-halide perovskite crystals. They observed that the Raman spectra are diffuse with continuum underlying broad Raman transitions at the positions corresponding to the softened modes. By performing molecular dynamics simulations, they have found that the structural fluctuations are prevalent in halide perovskites and they also identify the vibrational motifs that have a large amplitude at higher temperatures. As elaborated by Yaffe et al. [117], this is an evidence of dynamic disorder within the perovskite lattice. Upon lowering the temperature, sharp and distinct features are observed in both the compounds. The low energy modes in the vibrational spectra of perovskite compounds correspond to the motion within the lead halide network. In spite of the fact that the investigated compounds are both based on lead iodide networks, they exhibit very distinct responses, highlighting the role played by the organic cation on the vibrational degrees of freedom. As we will discuss below, this arises not only due to the different degree of distortions induced by the organic cation within the lead iodide octahedra depending on the binding site, but also due to the relative motion introduced by the local vibrational modes of the organic ligand which changes with the chemical nature. We use the high resolution spectra obtained at 15 K in conjunction with the density functional theory (DFT) calculations to firstly assign the observed modes to specific lattice motion and then to analyze the evolution of the each of the normal modes with temperature.

TABLE 7.I Assignment of Raman modes for (NBT)<sub>2</sub>PbL<sub>4</sub>

Mode	exp. shift (cm <sup>-1</sup> )	theo. shift (cm <sup>-1</sup> )	Symmetry	Description
A2	72.32±0.07	73	A <sub>g</sub>	in-phase Pb-I (apical) stretching + octahedral rotation
A3	88.9±0.1	84	A <sub>g</sub>	in-phase Pb-I (apical) stretching + octahedral rotation
A4	99.63±0.1	93	A <sub>g</sub>	out of phase Pb-I (equatorial) stretching
A5/6	114±1	102	B <sub>1g</sub>	in-phase Pb-I (equatorial) stretching + PbL <sub>4</sub> breathing
A7	127.5±0.5	133	B <sub>3g</sub>	organic torsional
A8/9	146.5±0.7/154±1	147/156	A <sub>g</sub> / B <sub>1g</sub>	organic torsional
A10/11	169±0.5/178.2±0.3	167/171	B <sub>3g</sub> / A <sub>g</sub>	organic torsional
A12	239.1±0.4	243	A <sub>g</sub>	torsional of H-N-C-C angle : involved H-bonding

TABLE 7.II Assignment of Raman modes for (PEA)<sub>2</sub>PbL<sub>4</sub>

Mode	exp. shift (cm <sup>-1</sup> )	theo. shift (cm <sup>-1</sup> )	Symmetry	Description
B1	78.3±0.1	84	A <sub>g</sub>	in-phase Pb-I stretching + octahedral rotation
B2	106.2±0.1	110	A <sub>g</sub>	$\pi - \pi$ vibration of PEA
B3	134.6±0.4	141	A <sub>g</sub>	$\pi - \pi$ vibration of PEA
B4/5	139.3±0.2	150	A <sub>g</sub>	$\pi - \pi$ vibration of PEA

The experimental Raman spectra of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  taken at 15 K are displayed in the top panels of Fig. 7.2(a) and (b) respectively and the corresponding theoretical spectra are shown in the bottom panels. The DFT calculations are based on harmonic approximation and relies on crystallographic models of the considered compounds obtained from available X-ray diffraction data. The calculations are performed with periodic boundary conditions and localised atomic basis set as implemented in CRYSTAL17 program (more details are provided in the Methods section). As it is evident from Fig. 7.2, the theoretical predictions match with the experimental spectral with an acceptable level of accuracy. A comparison of the experimental energies and theoretical predictions along with the associated symmetry and assignments are listed in Tables. 7.I and 7.II.

In both the compounds, modes at frequencies  $\leq 100 \text{ cm}^{-1}$ , A2-A6 in  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and B1 in  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  can be assigned to motion of the lead iodide network. This includes in phase stretching of the Pb-I bond along with rotation of the octahedra along various pseudocubic axis within the inorganic layer. We recently demonstrated existence of similar modes even below  $50 \text{ cm}^{-1}$  via impulsive stimulated Raman scattering [97] and not accessible in the current experimental configuration. The appearance of multiple modes in the case of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  with respect to  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  can be attributed to the stiffening of the lattice due to the octahedral distortion and thus increase in the energy of the vibrational modes, resulting in their appearance in the probed spectral range. Intriguingly, modes above  $100 \text{ cm}^{-1}$  have substantial, if not exclusive contribution from the motion of the organic cations. In the case of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , these correspond to various torsional motion of the C-C-C bond within the NBT molecule along with associated motion within the inorganic lattice induced via hydrogen bonding. The latter is particularly relevant for mode A12 which is associated to the torsion of the H-N-C-C bond angle and thus involves substantial motion of the amine group that binds to the inorganic framework. In the case of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , the three modes observed above  $100 \text{ cm}^{-1}$ , B2-B4 correspond to the motion of the phenyl rings that are  $\pi$ -stacked within the lattice.



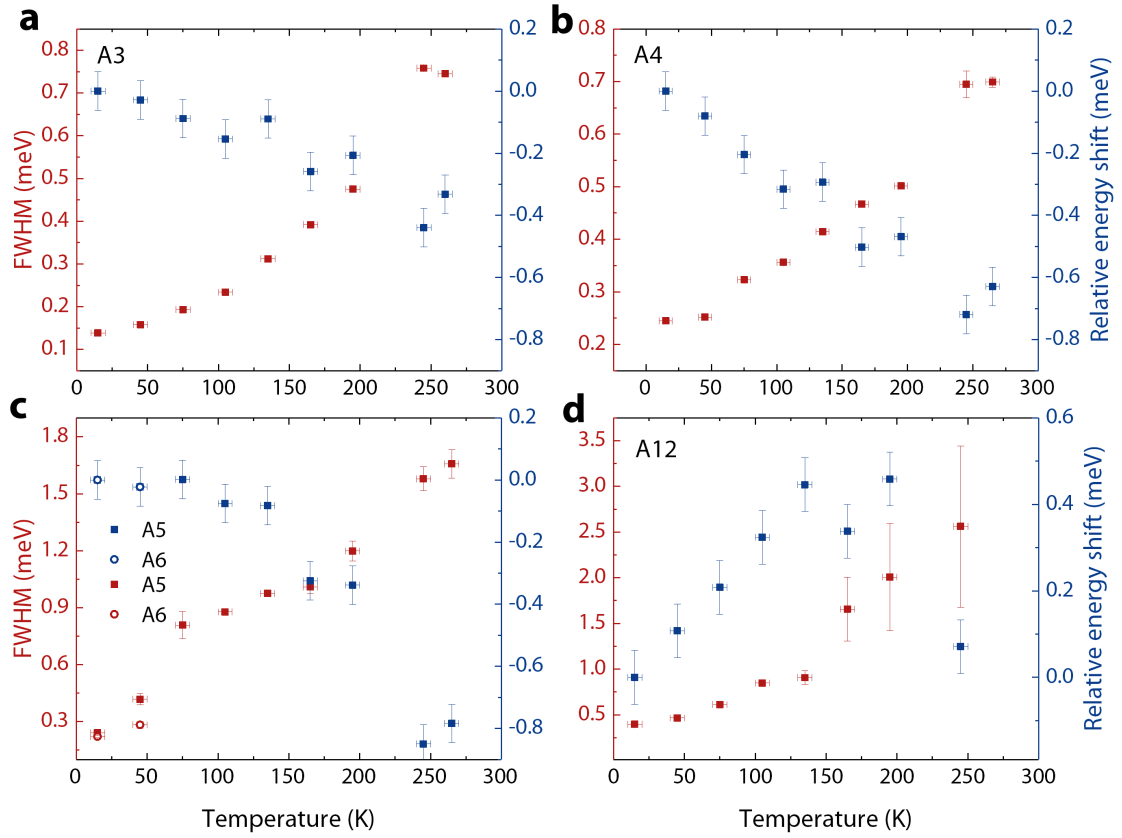


FIGURE 7.3 Peak energy and full width at half maximum (FWHM) as a function of temperature for the main modes of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  at 15 K. (a) Mode A2. (b) Mode A4. (c) A5 and A6. (d) A12 mode.

## 7.4 Discussion

Having successfully assigned the low temperature Raman spectra to specific lattice normal modes, we now discuss the temperature trends of the spectral energies and line-widths. Plotted in Fig. 7.3 are the relative energy shifts (with respect the 15 K values) and the full width at half maximum of four representative modes of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . The choice of the modes is not only based on the existence of clear peaks over a wide temperature range, but also on their distinct nature. Modes A3 and A4 that correspond to the apical and equatorial stretching of the Pb-I bond respectively exhibit similar trends with temperature (Figs. 7.3(a) and (b)). The mode energies monotonically reduce due

to the softening of the lattice at higher temperatures. While this can be attributed to the thermally activated lattice expansion, Cortecchia et al. [19] recently demonstrated using comprehensive X-ray diffraction data the lattice expansion is not mediated by the octahedral expansion. It is rather assisted by the tilting of the octahedra, which qualitatively explains the higher sensitivity of the equatorial stretch (A4) to temperature in comparison to the apical stretch (A3). It is intriguing here to note the anomalous trend of mode A12 whose energy increases with increasing temperature. As discussed previously, this mode corresponds to the motion of the organic cation and also involves hydrogen bonding with the inorganic lattice. Tilting of the octahedra and NBT molecule may stiffen such a motion leading to the observed increase. Another consideration which has to be quantitatively formulated pertains to the anharmonicity induced by phonon-phonon interactions at higher temperature. This may be particularly relevant to rationalize the trend of A5 shown in Fig. 7.3(c), which exhibits a distinct behaviour above 150 K with a rapid increase in the mode energy as well as substantial broadening of the linewidth. A quantitative analysis of these trends will provide the essential insights into the distinct trends of various modes shown in Fig. 7.3.

Coming to the case of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , we reported the distinct jumps at around 100 K for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , both in the Raman and linear spectra in our earlier work [98]. This is accompanied by substantial broadening of one particular mode (B3) along with suppression of another (B4) above 100 K, which we identify to be from the organic motion. Given that these vibrations correspond to the  $\pi$ - $\pi$  motion of the phenyl groups, this peculiar temperature trend can be interpreted as the increase in the disorder in the orientation of the organic cations and the intermolecular interactions, which subsequently increases both static and dynamic disorder within the lattice. Possibly, the phenyl ring stacking is driving lattice ordering and greater coupling of the seemingly localized vibrations with the lattice. As also hypothesized earlier by Thouin et al [98], this implies an order to disorder transition at 100 K, that concomitantly leads to a renormalization of the excitonic energies. The existence of such intermolecular interactions induced by  $\pi$  -  $\pi$  stacking is peculiar to perovskite lattices coordinated by phenyl based organic cations. Such disordering

effects have been identified via NMR studies by Ueda et al [104], albeit at much higher temperatures, while our observations suggest a persistence of such effects even at lower temperatures. Intriguingly, Kamminga et al [45] noted in the case of  $(\text{PEA})_2\text{MnCl}_4$  that  $\pi - \pi$  interactions of the phenyl groups may provide an order parameter for a polar transition in such metal halide hybrids and thus act as a unique handle to control the lattice characteristics. This shows that the lattice dynamics are intricately controlled not only by the binding amine group, the position of its binding and the length of the organic ligands, but also by the various interactions which may exist within the organic layer itself. In addition, we have previously identified an order-disorder transition for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , while we do not see it in the  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  case. Due to the stronger intermolecular interactions in phenyl perovskites as shown by our assignment of modes in table 7.II for  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , we see that the dynamic disorder for such crystals at room temperature (RT) is different than perovskites made of linear alkyl chain as in the  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  case. This observation comes from our room temperature spectra of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  at Fig. 7.1, which, as we can see, are very different. Although we recognize that our study covers a limited range of frequencies, our assessment of the lattice motion in these two prototypical 2D perovskites allows us to show the importance of the organic cation substitution in these materials.

In summary we demonstrated that both inorganic and organic vibrational modes play an important role in lattice reorganization and dynamic disorder in 2D hybrid organic-inorganic perovskites. By means of low-frequency temperature dependent Raman spectroscopy and density functional theory calculations, we have identified distinct and narrow vibrational modes at low temperature in  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  and  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . The effect of the phenyl ligands, linear alkyl chains and their substantial difference in their dynamic disorder must be taken into account in order to have a better control over optoelectronic properties of 2D HOIPs.

## 7.5 Experimental methods

### 7.5.1 Sample preparation

Single crystals of  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  crystals are obtained via slow cooling. 100.52 mg of  $(\text{NBT})\text{I}$  and 115.12 mg of  $\text{PbI}_2$  are dissolved in hot concentrated HI water solution (1.2 ml at  $100^\circ\text{C}$ ). The vial containing the solution is slowly cooled in steps of  $2^\circ\text{C}$  per hour at room temperature and left for one week in a refrigerator at  $2^\circ\text{C}$ , promoting the growth of crystals at the bottom of the vial. For single crystals of  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , 223.2 mg of  $\text{PbO}$  (Sigma Aldrich) is dissolved in 2 ml of aqueous HI solution with the addition of 170  $\mu\text{L}$  of 50% aqueous  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (Sigma Aldrich). Separately, 92.4  $\mu\text{L}$  of phenethylamine (Sigma Aldrich) are neutralized in 1 ml of HI (57% wt), yielding a white precipitate which re-dissolves upon heating. The latter solution is added to the  $\text{PbO}$  solution, and the mixture is stirred for 10 min at  $150^\circ\text{C}$  on a hotplate. Subsequently, the solution is left to cool down at room temperature. 24 h later, the grown orange crystals are collected via filtration and dried under vacuum at  $100^\circ\text{C}$ .

### 7.5.2 Raman measurements

The Raman measurements were taken at 730 nm with an excitation power of 100 mW using a continuous wave Ti:sapphire laser from Spectra Physics (Matisse TS) in a near backscattering configuration. The beam was focused using a convex lens and the spot size was about  $100\mu\text{m}$ . The spectra were detected by a Princeton Instruments CCD which is cooled by liquid nitrogen in conjunction with a double spectrometer Jobin-Yvon U1000. Everything was taken by a computer using an Arduino controlled by a Python program. The samples were always under vacuum inside the cryostat during the measurements. All the measurements were taken under vacuum using a cryostat with a Pfeiffer Vacuum HiCube turbo pump. The temperature was controlled with a CTI-CRYOGENICS compressor with a temperature controller Lakeshore 330.

### 7.5.3 Density functional theory calculations

The calculations have been performed by adopting periodic boundary conditions and localized atomic basis set as implemented in the CRYSTAL17 program [20]. The computational set-up consists of double split quality basis sets which include polarization, along with the PBE functional for the description of the exchange-correlation [78]. An automatic 4x4x1 sampling of the first Brillouin zone was selected [77], where the less dense sampling is related to the direction associated to the inorganic-sheet stacking, in the reciprocal lattice. The Grimme-D2 approach was included, to improve the description of the atomic forces between the organic cations. The SCF accuracy has been increased to  $10^{10}$  Hartree, to obtain accurate interatomic forces. This computational set-up has been already tested for the parental  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite in Ref.[44] and resulted in DFT vibrational spectra in excellent agreement with the experimental data available.

## CHAPITRE 8

### CONCLUSIONS

Pour conclure, ce mémoire traite d'une sous-classe de pérovskites très particulière. En effet, les pérovskites 2D hybrides organiques-inorganiques sont des semi-conducteurs ayant des propriétés particulières dû à leur structure. Composés de plans inorganiques séparés par des cations organiques, ils sont reconnus pour leur confinement quantique et diélectrique qui modifie de façon substantielle leurs propriétés électroniques, telle que leur grande énergie de liaison excitonique. La croissance rapide de leur efficacité de conversion d'énergie et leur combinaison hybride particulière les placent comme étant des candidats prometteurs pour beaucoup de dispositifs optoélectroniques dans le futur, tels que de nouvelles cellules solaires, des DEL ainsi que des lasers.

Cependant, comprendre le rôle de leur partie organique et inorganique est essentiel pour leur développement et leur implantation dans l'industrie. Ainsi, dans ce mémoire, les deux pérovskites étudiés sont le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  ainsi que le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Ces deux matériaux hybrides ont été principalement choisis pour la différence dans leur partie organique afin d'avoir une bonne comparaison de leur structure. La partie organique du  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  est composée de chaînes alkyles tandis que celle du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  est plutôt composée d'empilements de phenylethylammonium. Cette différence fait aussi en sorte que la partie inorganique du  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$  a une distorsion plus prononcée que son confrère. En ce sens, le but de ce travail de recherche est de comprendre comment est-ce que cette différence organique influence le désordre dynamique qui joue un rôle important dans leurs propriétés électroniques. Par l'entremise de mesures Raman et de calculs de théorie de la fonctionnelle densité (DFT), il a été possible d'identifier les principaux modes de vibrations de ces deux matériaux sur la gamme mesurée par spectroscopie Raman. Ainsi, cinq modes de vibration inorganiques et six modes organiques ont été identifiés pour le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , tandis qu'un seul mode inorganique et trois modes organiques ont été identifiés pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ . Ces résultats révèlent que pour le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ ,

ce sont les interactions inorganiques et organiques qui dominent le désordre dynamique dans la maille élémentaire. Cependant, ce n'est pas le cas pour le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  dont la partie organique joue clairement un rôle beaucoup plus important dans la réorganisation de la maille élémentaire et le désordre dynamique. Même si l'identification des modes Raman n'est pas parfaitement en accord avec la théorie, ceux qui furent identifiés illustrent clairement que la contribution organique des phenyl du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  est plus importante que celle des chaînes alkyles dans le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . De plus, les mesures Raman en fonction de la température révèlent d'importantes différences dans la réorganisation de la maille élémentaire des différents échantillons. En effet, l'évolution énergétique des modes vibrationnels est complètement différente entre les deux matériaux jusqu'à environ 105 K, et devient similaire après cette température. Cette étonnante observation, avec l'identification des modes organiques du  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ , suggère que les cations de phenyl organiques ont un rôle plus important dans le désordre dynamique à basse température, ce qui n'est pas le cas pour le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . En ce sens, les torsions des cations organiques détectées dans le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  suggèrent qu'ils ont une plus grande influence sur les propriétés excitoniques que dans le  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . De plus, la grande différence de leur spectre Raman à température pièce (RT) suggère que les fortes interactions des cations de phenyl dans le  $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$  sont responsables de cette différence dans le désordre dynamique à température pièce. À la lumière de ces résultats, la variation de la température est un bon paramètre pour modifier le degré de désordre dynamique dans ces échantillons de pérovskites 2D, qui est aussi fortement corrélé par les cations organiques qui composent leur maille élémentaire. Ainsi, ce travail met en évidence l'importance des cations organiques dans la réorganisation de la maille élémentaire des pérovskites 2D.

Toutefois, il reste beaucoup de travail à faire avant d'obtenir un bon contrôle des propriétés électroniques de ce type de matériaux. Premièrement, afin d'avoir un meilleur accord entre les mesures expérimentales et les modèles théoriques, il faudrait réaliser des mesures de diffraction de rayon X (XRD) en fonction de la température sur une plus large gamme d'échantillons de pérovskites hybrides dans le but de connaître de façon plus

précise la position des atomes sur une plus large gamme de fréquences Raman. Cela permettrait d'avoir une meilleure compréhension des effets du cation organique sur une plus vaste gamme de fréquences avec des modèles théoriques appuyés par les mesures XRD en fonction de la température. Finalement, des mesures de photoluminescence (PL) résolues en temps et en fonction de la température permettraient d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes optiques ultra-rapides, du couplage exciton-phonon et apporteraient une plus grande richesse physique dans le domaine des pérovskites 2D organiques-inorganiques.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y. Abid. X-ray and Raman studies of the re-entrant phase and phase transitions in the perovskite-type layer compound bis(n-propylammonium) lead tetrabromide. *Journal of Physics : Condensed Matter*, (6) :6447–6454, (1994). doi:10.1088/0953-8984/6/32/007.
- [2] S. Akturk, X. Gu, M. Kimmel, and R. Trebino. Extremely simple single-prism ultrashort-pulse compressor. *Optics Express*, (14) :10101–10108, (2006). doi:10.1364/OE.14.010101.
- [3] I. Amat-Roldán, I. G. Cormack, P. Loza-Alvarez, E. J. Gualda, and D. Artigas. Ultrashort pulse characterisation with SHG collinear-FROG. *Optics Express*, (12) :1169–1178, (2004). doi:10.1364/OPEX.12.001169.
- [4] N. Ashurov, B. L. Oksengendler, S. Maksimov, S. Rashiodva, A. R. Ishteev, D. S. Saranin, and ... A. A. Zakhisov. Current state and perspectives for organo-halide perovskite solar cells. Part 1. Crystal structures and thin film formation, morphology, processing, degradation, stability improvement by carbon nanotubes. A review. *Modern Electronic Materials*, (3) :1–25, (2017). doi:10.1016/j.moem.2017.05.001.
- [5] M. Baranowski, J. M. Urban, N. Zhang, A. Surrente, D. K. Maude, Z. Andaji-Garmaroudi, and ... P. Plochocka. Static and dynamic disorder in triple-cation hybrid perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, (122) :17473–17480, (2018). doi:10.1021/acs.jpcc.8b05222.
- [6] G. Batignani, G. Fumero, A. R. Srimath Kandada, G. Cerullo, M. Gandini, C. Ferrante, and ... T. Scopigno. Probing femtosecond lattice displacement upon photo-carrier generation in lead halide perovskite. *Nature Communications*, (9) :1971, (2018). doi:10.1038/s41467-018-04367-6.
- [7] J.-C. Blancon, A. V. Stier, H. Tsai, W. Nie, C. C. Stoumpos, B. Traoré, and ...

- A. D. Mohite. Scaling law for excitons in 2D perovskite quantum wells. *Nature Communications*, (9) :2254, (2018). doi:10.1038/s41467-018-04659-x.
- [8] R. W. Boyd. *Nonlinear optics*. Academic Press, (2008). ISBN 978-0-12-369470-6.
- [9] F. Brivio, J. M. Frost, J. M. Skelton, A. J. Jackson, O. J. Weber, M. T. Weller, and ... A. Walsh. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide. *Physical Review B*, (92) :144308, (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.144308.
- [10] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, and ... J. E. Goldberger. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, (7) :2898–2926, (2013). doi:10.1021/nn400280c.
- [11] J. Calabrese, N. L. Jones, R. L. Harlow, N. Herron, D. L. Thorn, and Y. Wang. Preparation and characterization of layered lead halide compounds. *Journal of the American Chemical Society*, (113) :2328–2330, (1991). doi:10.1021/ja00006a076.
- [12] A. Caretta, R. Miranti, R. W. A. Havenith, E. Rampi, M. C. Donker, G. R. Blake, and ... P. H. M. van Loosdrecht. Low-frequency Raman study of the ferroelectric phase transition in a layered  $\text{CuCl}_4$ -based organic-inorganic hybrid. *Physical Review B*, (89) :024301, (2014). doi:10.1103/PhysRevB.89.024301.
- [13] I. Carusotto and C. Ciuti. Quantum fluids of light. *Reviews of Modern Physics*, (85) :299–366, (2013). doi:10.1103/RevModPhys.85.299.
- [14] Anton R. Chakhmouradian and Patrick M. Woodward. Celebrating 175 years of perovskite research : a tribute to Roger H. Mitchell. *Physics and Chemistry of Minerals*, (41) :387–391, (2014). doi:10.1007/s00269-014-0678-9.
- [15] T. Chen, B. J. Foley, B. Ipek, M. Tyagi, J. R. D. Copley, C. M. Brown, and ... S. Lee. Rotational dynamics of organic cations in the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  per-

- ovskite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (17) :31278–31286, (2015). doi:10.1039/C5CP05348J.
- [16] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, and ... T. F. Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, (113) :076802, (2014). doi:10.1103/PhysRevLett.113.076802.
- [17] D. Cortecchia, S. Neutzner, A. R. Srimath Kandada, E. Mosconi, D. Meggiolaro, F. De Angelis, C. Soci, and A. Petrozza. Broadband Emission in Two-Dimensional Hybrid Perovskites : The Role of Structural Deformation. *Journal of the American Chemical Society*, (139) :39–42, (2017). doi:10.1021/jacs.6b10390.
- [18] D. Cortecchia, J. Yin, A. Bruno, S. A. Lo, G. G. Gurzadyan, S. Mhaisalkar, and ... C. Soci. Polaron self-localization in white-light emitting hybrid perovskites. *Journal of Materials Chemistry C*, (5) :2771–2780, (2017). doi:10.1039/C7TC00366H.
- [19] D. Cortecchia, S. Neutzner, J. Yin, T. Salim, A. R. Srimath Kandada, A. Bruno, and ... C. Soci. Structure-controlled optical thermoresponse in Ruddlesden-Popper layered perovskites. *APL Materials*, (6) :114207, (2018). doi:10.1063/1.5045782.
- [20] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, and ... B. Kirtman. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, (8) :e1360, (2018). doi:10.1002/wcms.1360.
- [21] M. H. Elkins, R. Pensack, A. H. Proppe, O. Voznyy, L. N. Quan, S. O. Kelley, and ... G. D. Scholes. Biexciton resonances reveal exciton localization in stacked perovskite quantum wells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (8) :3895–3901, (2017). doi:10.1021/acs.jpclett.7b01621.

- [22] R. J. Elliott. Intensity of optical absorption by excitons. *Physical Review*, (108) : 1384–1389, (1957). doi:10.1103/PhysRev.108.1384.
- [23] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui, and S. Saito. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Applied Physics Letters*, (65) :676–678, (1994). doi:10.1063/1.112265.
- [24] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan. Analysis of multivalley and multibandgap absorption and enhancement of free carriers related to exciton screening in hybrid perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, (118) :11566–11572, (2014). doi:10.1021/jp503337a.
- [25] J. Even, L. Pedesseau, and C. Katan. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites. *ChemPhysChem*, (15) :3733–3741, (2014). doi:10.1002/cphc.201402428.
- [26] J. Even, L. Pedesseau, C. Katan, M. Kepenekian, J. Lauret, D. Saporì, and E. Deleporte. Solid-state physics perspective on hybrid perovskite semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, (119) :10161–10177, (2015). doi:10.1021/acs.jpcc.5b00695.
- [27] J. Fujisawa and T. Ishihara. Excitons and biexcitons bound to a positive ion in a bismuth-doped inorganic-organic layered lead iodide semiconductor. *Physical Review B*, (70) :205330, (2004). doi:10.1103/PhysRevB.70.205330.
- [28] F. D. Fuller and J. P. Ogilvie. Experimental implementations of two-dimensional fourier transform electronic spectroscopy. *Annual Review of Physical Chemistry*, (66) :667–690, (2015). doi:10.1146/annurev-physchem-040513-103623.
- [29] K. Gauthron, J-S. Lauret, L. Doyennette, G. Lanty, A. Al Choueiry, S. J. Zhang, and ... E. Deleporte. Optical spectroscopy of two-dimensional layered  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH}_3)_2\text{-PbI}_4$  perovskite. *Optics Express*, (18) :5912–5919, (2010). doi:10.1364/OE.18.005912.

- [30] M. Geddo and G. Iadonisi. Polaronic effects on two-dimensional excitons. *Il Nuovo Cimento D*, (12) :1641–1650, (1990). doi:10.1007/BF02451264.
- [31] M. A. Green and A. Ho-Baillie. Perovskite solar cells : The birth of a new era in photovoltaics. *ACS Energy Letters*, (2) :822–830, (2017). doi:10.1021/acseenergylett.7b00137.
- [32] Y. Guo, O. Yaffe, D. W. Paley, A. N. Beecher, T. D. Hull, G. Szpak, and ... M. A. Pimenta. Interplay between organic cations and inorganic framework and incommensurability in hybrid lead-halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ . *Physical Review Materials*, (1) :042401, (2017). doi:10.1103/PhysRevMaterials.1.042401.
- [33] P. Hamm and . T. Zanni. *Concepts and methods of 2D infrared spectroscopy*. Cambridge University Pres, (2011). ISBN 978-1-107-00005-6.
- [34] K. Hao, J. F. Specht, P. Nagler, L. Xu, K. Tran, A. Singh, and ... G. Moody. Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer  $\text{MoSe}_2$ . *Nature Communications*, (8) :15552, (2017). doi:10.1038/ncomms15552.
- [35] K. Hattori. Exciton binding energies in polar crystals. *Physica Status Solidi (b)*, (76) :281–287, (1976). doi:10.1002/pssb.2220760129.
- [36] H. Haug and S. W. Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, (1994). ISBN 978-981-02-2002-0 978-981-02-1864-5.
- [37] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, and J. Shan. Tightly bound excitons in monolayer  $\text{WSe}_2$ . *Physical Review Letters*, (113) :026803, (2014). doi:10.1103/PhysRevLett.113.026803.
- [38] X. Hong, T. Ishihara, and A. V. Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in  $\text{PbI}_4$ -based layered semiconductors. *Physical Review B*, (45) :6961–6964, (1992). doi:10.1103/PhysRevB.45.6961.

- [39] X. Hong, T. Ishihara, and A.V. Nurmikko. Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures. *Solid State Communications*, (84) :657–661, (1992). doi:10.1016/0038-1098(92)90210-Z.
- [40] H. Hu, T. Salim, B. Chen, and Y. M. Lam. Molecularly engineered organic-inorganic hybrid perovskite with multiple quantum well structure for multicolored light-emitting diodes. *Scientific Reports*, (6) :33546, (2016). doi:10.1038/srep33546.
- [41] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Solid State Communications*, (69) :933–936, (1989). doi:10.1016/0038-1098(89)90935-6.
- [42] T. Ishihara, J. Takahashi, and T. Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Physical Review B*, (42) :11099–11107, (1990). doi:10.1103/PhysRevB.42.11099.
- [43] T. Itoh, M. Nishijima, A. I. Ekimov, C. Gourdon, Al. L. Efros, and M. Rosen. Polaron and exciton-phonon complexes in CuCl nanocrystals. *Physical Review Letters*, (74) :1645–1648, (1995). doi:10.1103/PhysRevLett.74.1645.
- [44] T. Ivanovska, C. Quarti, G. Grancini, A. Petrozza, F. De Angelis, A. Milani, and G. Ruani. Vibrational response of methylammonium lead iodide : From cation dynamics to phonon-phonon interactions. *ChemSusChem*, (9) :2994–3004, (2016). doi:10.1002/cssc.201600932.
- [45] M. E. Kamminga, R. Hidayat, J. Baas, G. R. Blake, and T. T. M. Palstra. Out-of-plane polarization in a layered manganese chloride hybrid. *APL Materials*, (6) :066106, (2018). doi:10.1063/1.5024857.
- [46] E. O. Kane. Pollmann-Büttner variational method for excitonic polarons. *Physical Review B*, (18) :6849–6855, (1978). doi:10.1103/PhysRevB.18.6849.

- [47] J. Kang and L-W. Wang. Dynamic disorder and potential fluctuation in two-dimensional perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (8) :3875–3880, (2017). doi:10.1021/acs.jpcllett.7b01501.
- [48] D. Karaiskaj, A. D. Bristow, L. Yang, X. Dai, R. P. Mirin, S. Mukamel, and S. T. Cundiff. Two-quantum many-body coherences in two-dimensional fourier-transform spectra of exciton resonances in semiconductor quantum wells. *Physical Review Letters*, (104) :117401, (2010). doi:10.1103/PhysRevLett.104.117401.
- [49] Kenneth D. Karlin and Stephen J. Lippard. *Progress in inorganic chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, (1959). ISBN 978-0-471-02186-5.
- [50] Y. Kato, D. Ichii, K. Ohashi, H. Kunugita, K. Ema, K. Tanaka, and ... T. Kondo. Extremely large binding energy of biexcitons in an organic–inorganic quantum-well material  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ . *Solid State Communications*, (128) :15–18, (2003). doi:10.1016/S0038-1098(03)00626-4.
- [51] R. Kind. Structural phase transitions in perovskite layer structures. *Ferroelectrics*, (24) :81–88, (1980). doi:10.1080/00150198008238626.
- [52] V. I. Klimov. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals : Implications for lasing and solar energy conversion. *The Journal of Physical Chemistry B*, (110) :16827–16845, (2006). doi:10.1021/jp0615959.
- [53] E. Knittle and R. Jeanloz. Synthesis and equation of state of  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  perovskite to over 100 gigapascals. *Science*, (235) :668–670, (1987). doi:10.1126/science.235.4789.668.
- [54] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, (131) :6050–6051, (2009). doi:10.1021/ja809598r.

- [55] T. Kondo, T. Azuma, T. Yuasa, and R. Ito. Biexciton lasing in the layered perovskite-type material  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Solid State Communications*, (105) : 253–255, (1998). doi:10.1016/S0038-1098(97)10085-0.
- [56] M. Koziński, S. Garrett-Roe, and P. Hamm. Vibrational spectral diffusion of CN in water. *Chemical Physics*, (341) :5–10, (2007). doi:10.1016/j.chemphys.2007.03.024.
- [57] I. Kylänpää and H-P. Komsa. Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. *Physical Review B*, (92) :205418, (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.205418.
- [58] M. Ledinský, P. Löper, B. Niesen, J. Holovský, S. Moon, J. Yum, and ... C. Bal-lif. Raman spectroscopy of organic–inorganic halide perovskite. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (6) :401–406, (2015). doi:10.1021/jz5026323.
- [59] A. M. A. Leguy, A. R. Goñi, J. M. Frost, J. Skelton, F. Brivio, X. Rodríguez-Martínez, and P. R. F. Barnes. Dynamic disorder, phonon lifetimes, and the as-signment of modes to the vibrational spectra of methylammonium lead halide perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (18) :27051–27066, (2016). doi:10.1039/C6CP03474H.
- [60] Z. Li, M. Yang, J. Park, S. Wei, Joseph J. Berry, and K. Zhu. Stabilizing perovskite structures by tuning tolerance factor : Formation of formamidinium and cesium lead iodide solid-state alloys. *Chemistry of Materials*, (28) :284–292, (2016). doi:10.1021/acs.chemmater.5b04107.
- [61] X. Liu, T. Galfsky, Z. Sun, F. Xia, E. Lin, Y. Lee, and ... Vinod M. Menon. Strong light–matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nature Photonics*, (9) : 30–34, (2015). doi:10.1038/nphoton.2014.304.
- [62] V. Loriot, G. Gitzinger, and N. Forget. Self-referenced characterization of fem-tosecond laser pulses by chirp scan. *Optics Express*, (21) :24879–24893, (2013). doi:10.1364/OE.21.024879.



- [63] V. Lorient, G. Gitzinger, and N. Forget. Self-referenced characterization of femtosecond laser pulses by chirp scan. *Optics Express*, (21) :24879–24893, (2013). doi:10.1364/OE.21.024879.
- [64] Michael P. Marder. *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, Ltd, (2010). ISBN 978-0-470-61798-4.
- [65] N. Marinova, S. Valero, and J. L. Delgado. Organic and perovskite solar cells : Working principles, materials and interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, (488) :373–389, (2017). doi:10.1016/j.jcis.2016.11.021.
- [66] R. L. Milot, R. J. Sutton, G. E. Eperon, A. A. Haghighirad, J. Martinez Hargreave, L. Miranda, and ... L. M. Herz. Charge-carrier dynamics in 2D hybrid metal–halide perovskites. *Nano Letters*, (16) :7001–7007, (2016). doi:10.1021/acs.nanolett.6b03114.
- [67] Roger H. Mitchell, Mark D. Welch, and Anton R. Chakhmouradian. Nomenclature of the perovskite supergroup : A hierarchical system of classification based on crystal structure and composition. *Mineralogical Magazine*, (81) :411–461, (2017). doi:10.1180/minmag.2016.080.156.
- [68] K. Miyata, T. L. Atallah, and X.-Y. Zhu. Lead halide perovskites : Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large polaron formation. *Science Advances*, (3) :e1701469, (2017). doi:10.1126/sciadv.1701469.
- [69] K. Miyata, D. Meggiolaro, M. T. Trinh, P. P. Joshi, E. Mosconi, S. C. Jones, and ... X.-Y. Zhu. Large polarons in lead halide perovskites. *Science advances*, (3) :e1701217, (2017). doi:10.1126/sciadv.1701217.
- [70] G. Moody, I. A. Akimov, H. Li, R. Singh, D. R. Yakovlev, G. Karczewski, and ... S. T. Cundiff. Coherent coupling of excitons and trions in a photoexcited CdTe/CdMgTe quantum well. *Physical Review Letters*, (112) :097401, (2014). doi:10.1103/PhysRevLett.112.097401.

- [71] P. R. Moran. Effects of dynamic lattice distortions on the structure of the f band in the cesium halides. *Physical Review*, (137) :A1016–A1027, (1965). doi:10.1103/PhysRev.137.A1016.
- [72] C. Motta, F. El-Mellouhi, S. Kais, N. Tabet, F. Alharbi, and S. Sanvito. Revealing the role of organic cations in hybrid halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . *Nature Communications*, (6) :7026, (2015). doi:10.1038/ncomms8026.
- [73] S. Neutzner, F. Thouin, D. Cortecchia, A. Petrozza, C. Silva, and A. R. Srimath Kandada. Exciton-polaron spectral structures in two-dimensional hybrid lead-halide perovskites. *Physical Review Materials*, (2) :064605, (2018). doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.064605.
- [74] L. Ni, U. Huynh, A. Cheminal, T. H. Thomas, R. Shivanna, T. F. Hinrichsen, and ... A. Rao. Real-time observation of exciton–phonon coupling dynamics in self-assembled hybrid perovskite quantum wells. *ACS Nano*, (11) :10834–10843, (2017). doi:10.1021/acsnano.7b03984.
- [75] L. S. Ornstein, J. Rekveld, and Utrecht. Intensity measurements in the Raman effect and the distribution law of Maxwell-Boltzmann. *Soft Matter*, (34) :720–725, (1929). doi:10.1103/PhysRev.34.720.
- [76] L. Pedesseau, D. Saponi, B. Traore, R. Robles, H. Fang, M. A. Loi, and ... Mikael Kepenekian. Advances and promises of layered halide hybrid perovskite semiconductors. *ACS Nano*, (10) :9776–9786, (2016). doi:10.1021/acsnano.6b05944.
- [77] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, (13) :5188–5192, (1976). doi:10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [78] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, (77) :3865–3868, (1996). doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [79] J. Pollmann and H Büttner. Effective hamiltonians and bindings energies of wannier excitons in polar semiconductors. *Physical Review B*, (16) :4480–4490, (1977). doi:10.1103/PhysRevB.16.4480.
- [80] R. C. Powell. *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*. Springer New York, (2010). ISBN 978-1-4419-7597-3 978-1-4419-7598-0.
- [81] M. A. Pérez-Osorio, R. L. Milot, M. R. Filip, J. B. Patel, L. M. Herz, M. B. Johnston, and F. Giustino. Vibrational properties of the organic–inorganic halide perovskite  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  from theory and experiment : Factor group analysis, first-principles calculations, and low-temperature infrared spectra. *The Journal of Physical Chemistry C*, (119) :25703–25718, (2015). doi:10.1021/acs.jpcc.5b07432.
- [82] C. Quarti, G. Grancini, E. Mosconi, P. Bruno, J. M. Ball, M. M. Lee, and ... F. De Angelis. The Raman spectrum of the  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  hybrid perovskite : Interplay of theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (5) : 279–284, (2014). doi:10.1021/jz402589q.
- [83] M. Saba, M. Cadelano, D. Marongiu, F. Chen, V. Sarritzu, N. Sestu, and ... G. Bongiovanni. Correlated electron–hole plasma in organometal perovskites. *Nature Communications*, (5) :5049, (2014). doi:10.1038/ncomms6049.
- [84] M. Safdari, P. H. Svensson, M. T. Hoang, I. Oh, L. Kloo, and J. M. Gardner. Layered 2D alkyldiammonium lead iodide perovskites : synthesis, characterization, and use in solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, (4) :15638–15646, (2016). doi:10.1039/C6TA05055G.
- [85] M. Saliba, S. M. Wood, J. B. Patel, P. K. Nayak, J. Huang, J. A. Alexander-Webber, and ... M. K. Riede. Structured organic-inorganic perovskite toward a distributed feedback laser. *Advanced Materials*, (28) :923–929, (2016). doi:10.1002/adma.201502608.
- [86] B. Saparov and D. B. Mitzi. Organic–inorganic perovskites : Structural versatility

- for functional materials design. *Chemical Reviews*, (116) :4558–4596, (2016). doi:10.1021/acs.chemrev.5b00715.
- [87] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman spectroscopy : a practical approach*. John Wiley & Sons, Ltd, (2005). ISBN 978-0-471-49668-7 978-0-471-49794-3.
- [88] M. D. Smith, A. Jaffe, E. R. Dohner, A. M. Lindenberg, and Hemamala I. Karunadasa. Structural origins of broadband emission from layered Pb–Br hybrid perovskites. *Chemical Science*, (8) :4497–4504, (2017). doi:10.1039/C7SC01590A.
- [89] M. D. Smith, L. Pedesseau, M. Kepenekian, I. C. Smith, C. Katan, J. Even, and H. I. Karunadasa. Decreasing the electronic confinement in layered perovskites through intercalation. *Chemical Science*, (8) :1960–1968, (2017). doi:10.1039/C6SC02848A.
- [90] C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, and ... M. G. Kanatzidis. New type of 2D perovskites with alternating cations in the interlayer space,  $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)(\text{CH}_3\text{NH}_3)_n\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  : Structure, properties, and photovoltaic performance. *Journal of the American Chemical Society*, (139) : 16297–16309, (2017). doi:10.1021/jacs.7b09096.
- [91] A. R. Srimath Kandada and A. Petrozza. Photophysics of hybrid lead halide perovskites : The role of microstructure. *Accounts of Chemical Research*, (49) : 536–544, (2016). doi:10.1021/acs.accounts.5b00464.
- [92] A. R. Srimath Kandada, S. Neutzner, V. D’Innocenzo, F. Tassone, M. Gandini, Q. A. Akkerman, and ... G. Lanzani. Nonlinear carrier interactions in lead halide perovskites and the role of defects. *Journal of the American Chemical Society*, (138) :13604–13611, (2016). doi:10.1021/jacs.6b06463.
- [93] K. W. Stone, D. B. Turner, K. Gundogdu, S. T. Cundiff, and K. A. Nelson. Excitonexciton correlations revealed by two-quantum, two-dimensional fourier transform optical spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, (42) :1452–1461, (2009). doi:10.1021/ar900122k.

- [94] D. B. Straus and C. R. Kagan. Electrons, excitons, and phonons in two-dimensional hybrid perovskites : Connecting structural, optical, and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, (9) :1434–1447, (2018). doi:10.1021/acs.jpcllett.8b00201.
- [95] D. B. Straus, S. Hurtado Parra, N. Iotov, J. Gebhardt, A. M. Rappe, J. E. Subotnik, and ... C. R. Kagan. Direct observation of electron–phonon coupling and slow vibrational relaxation in organic–inorganic hybrid perovskites. *Journal of the American Chemical Society*, (138) :13798–13801, (2016). doi:10.1021/jacs.6b08175.
- [96] M. Tanaka and R. J. Young. Review polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers. *Journal of Materials Science*, (41) :963–991, (2006). doi:10.1007/s10853-006-6595-7.
- [97] F. Thouin, D. A. V. Chávez, C. Quarti, D. Cortecchia, I. Bargigia, D. Beljonne, and A. R. Srimath Kandada. Phonon coherences reveal the polaronic character of excitons in two-dimensional lead-halide perovskites. *ArXiv*, page 10539, (2018). doi:arXiv :1807.10539.
- [98] F. Thouin, S. Neutzner, D. Cortecchia, V. A. Dragomir, C. Soci, T. Salim, and ... C. Silva. Stable biexcitons in two-dimensional metal-halide perovskites with strong dynamic lattice disorder. *Physical Review Materials*, (2) :034001, (2018). doi:10.1103/PhysRevMaterials.2.034001.
- [99] Richard J. D. Tilley. *Perovskites : Structure-Property Relationships*. John Wiley & Sons, Ltd, (2016). ISBN 978-1-118-93565-1 978-1-118-93566-8.
- [100] T.Ogawaand and Y.Kanemitsu. *Optical properties of low-dimensional materials : Chapter 6*. World Scientific, (1995). ISBN 978-981-02-2231-4.
- [101] H. Tsai, R. Asadpour, J. Blancon, C. C. Stoumpos, J. Even, P. M. Ajayan, and ... W. Nie. Design principles for electronic charge transport in solution-processed vertically stacked 2D perovskite quantum wells. *Nature Communications*, (9) : 2130, (2018). doi:10.1038/s41467-018-04430-2.

- [102] D. B. Turner and K. A. Nelson. Coherent measurements of high-order electronic correlations in quantum wells. *Nature*, (466) :1089–1092, (2010). doi:10.1038/nature09286.
- [103] D. B. Turner, K. W. Stone, K. Gundogdu, and K. A. Nelson. Invited article : The coherent optical laser beam recombination technique (COLBERT) spectrometer : Coherent multidimensional spectroscopy made easier. *Review of Scientific Instruments*, (82) :081301, (2011). doi:10.1063/1.3624752.
- [104] T. Ueda, K. Shimizu, H. Ohki, and T. Okuda.  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR study of the layered compounds  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]_2[\text{CH}_3\text{NH}_3]_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ). *Zeitschrift für Naturforschung A*, (51) :910–914, (1996). doi:10.1515/zna-1996-0805.
- [105] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, and ... M. F. Crommie. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. *Nature Materials*, (13) : 1091–1095, (2014). doi:10.1038/nmat4061.
- [106] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, (34) :149–154, (1967). doi:10.1016/0031-8914(67)90062-6.
- [107] B. von Vacano, T. Buckup, and M. Motzkus. Shaper-assisted collinear SPIDER : fast and simple broadband pulse compression in nonlinear microscopy. *Journal of the Optical Society of America B*, (24) :1091–1100, (2007). doi:10.1364/JOSAB.24.001091.
- [108] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, (7) :699–712, (2012). doi:10.1038/nnano.2012.193.
- [109] A. T. Ward. Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, (72) :4133–4139, (1968). doi:10.1021/j100858a031.

- [110] A. D. Wright, C. Verdi, R. L. Milot, G. E. Eperon, M. A. Pérez-Osorio, H. J. Snaith, and ... L. M. Herz. Electron–phonon coupling in hybrid lead halide perovskites. *Nature Communications*, (7) :11755, (2016). doi:10.1038/ncomms11755.
- [111] X. Wu, L. Z. Tan, X. Shen, T. Hu, K. Miyata, M. T. Trinh, and ... A. M. Lindenberg. Light-induced picosecond rotational disordering of the inorganic sublattice in hybrid perovskites. *Science Advances*, (3) :e1602388, (2017). doi:10.1126/sciadv.1602388.
- [112] B. Xu, J. M. Gunn, J. M. Dela Cruz, V. V. Lozovoy, and M. Dantus. Quantitative investigation of the multiphoton intrapulse interference phase scan method for simultaneous phase measurement and compensation of femtosecond laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, (23) :750–759, (2006). doi:10.1364/JOSAB.23.000750.
- [113] B. Xu, J. M. Gunn, J. M. Dela Cruz, V. V. Lozovoy, and M. Dantus. Quantitative investigation of the multiphoton intrapulse interference phase scan method for simultaneous phase measurement and compensation of femtosecond laser pulses. *Journal of the Optical Society of America B*, (23) :750–759, (2006). doi:10.1364/JOSAB.23.000750.
- [114] C. Xu, T. Kondo, H. Sakakura, K. Kumata, Y. Takahashi, and R. Ito. Optical third-harmonic generation in layered perovskite-type material  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ . *Solid State Communications*, (79) :245–248, (1991). doi:10.1016/0038-1098(91)90643-A.
- [115] C. Xu, H. Sakakura, T. Kondo, S. Takeyama, N. Miura, Y. Takahashi, and ... R. Ito. Magneto-optical effects of excitons in  $(\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  under high magnetic fields up to 40 T. *Solid State Communications*, (79) :249–253, (1991). doi:10.1016/0038-1098(91)90644-B.
- [116] O. Yaffe, A. Chernikov, Z. M. Norman, Y. Zhong, A. Velauthapillai, A. van der

- Zande, and ... T. F. Heinz. Excitons in ultrathin organic-inorganic perovskite crystals. *Physical Review B*, (92) :045414, (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.045414.
- [117] O. Yaffe, Y. Guo, L. Z. Tan, D. A. Egger, T. Hull, C. C. Stoumpos, and ... L. E. Brus. Local polar fluctuations in lead halide perovskite crystals. *Physical Review Letters*, (118) :136001, (2017). doi:10.1103/PhysRevLett.118.136001.
- [118] L. Yang and S. Mukamel. Two-dimensional correlation spectroscopy of two-exciton resonances in semiconductor quantum wells. *Physical Review Letters*, (100) :057402, (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.100.057402.
- [119] A. Yoshioka and K. Nagata. Raman spectrum of sulfur under high pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (56) :581–584, (1995). doi:10.1016/0022-3697(94)00245-2.
- [120] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, and T. F. Heinz. Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>. *Nature Physics*, (11) :477–481, (2015). doi:10.1038/nphys3324.
- [121] Y. Zhai, S. Baniya, C. Zhang, J. Li, P. Haney, C. Sheng, and ... Z. V. Vardeny. Giant Rashba splitting in 2D organic-inorganic halide perovskites measured by transient spectroscopies. *Science Advances*, (3) :e1700704, (2017). doi:10.1126/sciadv.1700704.



## **Annexe I**

### **Mesures Raman en fonction de la polarisation**

Pour les échantillons de pérovskites 2D  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ , des mesures Raman polarisées furent aussi effectuées dans le but trouver le tenseur Raman qui est utile pour comprendre la symétrie du système. Les mesures en fonction de la polarisation ont été faites à basse température puisque c'est là qu'il y a le plus d'informations dans le spectre Raman de ces échantillons, tel que vu précédemment dans les deux articles. Dans ce cas, il faut rajouter une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) dans le montage de la figure 5.2. Sachant que la polarisation du laser Matisse est horizontale, cette lame va servir à contrôler l'angle de polarisation linéaire du faisceau avant de frapper sur l'échantillon. De plus, afin de sélectionner ce que le spectromètre recevra comme polarisation, il faut aussi ajouter un polariseur entre la diffusion de l'échantillon et la fente du spectromètre dans le but de savoir quelle polarisation le spectromètre préfère, car il est plus sensible à une certaine polarisation plutôt qu'une autre.

Avant de commencer les mesures, il faut s'assurer que le montage est adéquat et que la lame demi-onde et le polariseur fonctionnent correctement. Autrement dit, il faut caractériser la lame demi-onde et le polariseur pour savoir quelle polarisation on envoie avec quelle composante optique. La figure I.1 illustre des graphiques polaires de la polarisation en fonction de l'intensité du laser envoyé dans le but de connaître les angles.

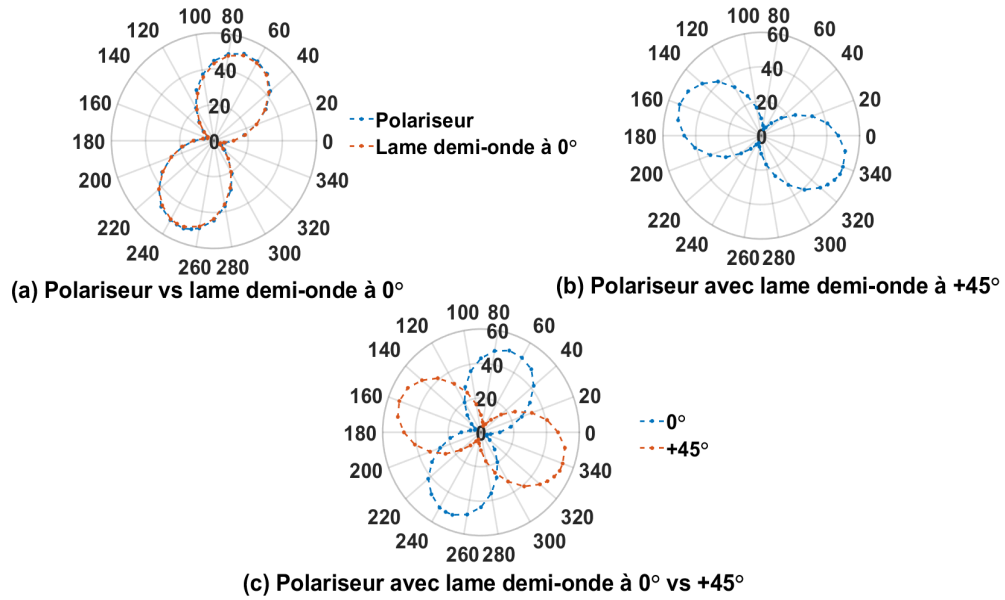
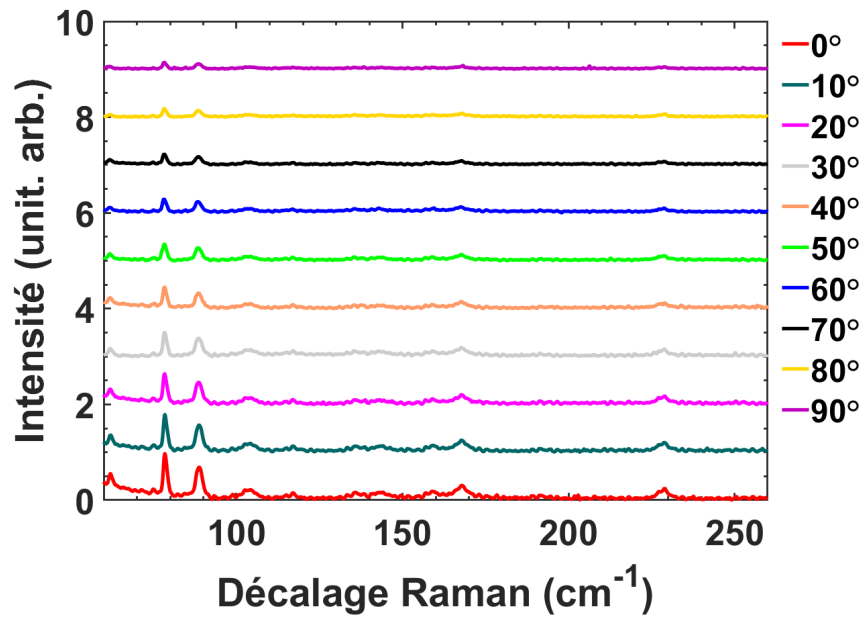
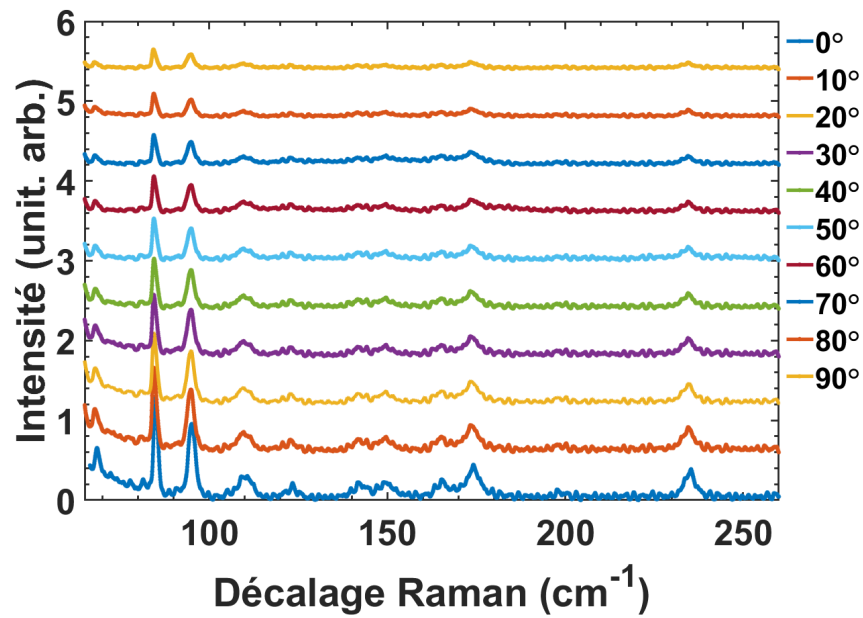


FIGURE I.1 Polarisations avec lame demi-onde et polariseur en fonction de l'intensité du laser.

Les mesures ont été prises avec une polarisation linéaire incidente de  $0$  à  $90^\circ$  par bonds de  $10^\circ$ . De plus, deux séries de mesures en polarisation ont été prises : une avec une polarisation après l'échantillon de  $0^\circ$  et une autre à  $90^\circ$  en utilisant les mêmes polarisation linéaires. Les mesures ont été faites à  $15\text{ K}$  puisque c'est à basse température qu'on voit le plus d'effets, tel que mentionné dans les articles.

(a) Collection après l'échantillon à  $0^\circ$ (b) Collection après l'échantillon à  $90^\circ$ FIGURE I.2 Raman polarisé pour deux polarisations après l'échantillon de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ 

Selon la figure I.2, on voit que les pics Raman sont beaucoup plus intenses avec une collection après l'échantillon de  $90^\circ$ . Le spectromètre U1000 a une préférence de polari-

sation, qui est clairement celle à  $90^\circ$  dans ce cas.

Malheureusement, il n'y a pas beaucoup de symétries déductibles de ces spectres puisqu'il n'y a pas de gros changements avec la polarisation. Tout ce qu'on voit ce sont les mêmes pics qui diminuent d'intensité. Il n'y a pas de disparition ou d'apparition de nouveaux pics, ce qui ne permet pas d'avoir des informations sur la symétrie et d'obtenir le tenseur Raman. La dépendance en polarisation du spectromètre est trop grande et élimine complètement celle de l'échantillon. Afin de voir la dépendance de l'échantillon, il aurait fallu utiliser un embrouilleur de polarisation (scrambler) qui diminue la dépendance du spectromètre, ne laissant que celle de l'échantillon.

## Annexe II

### Mesures de photoluminescence en fonction de la température

Des mesures de photoluminescence en fonction de la température ont aussi été faites. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures Raman. En effet, le même montage et cryostat ont été utilisés. De plus, les spectres ont été pris aux mêmes températures que les mesures Raman des échantillons de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . En sachant que ces échantillons émettent à partir de 475 nm selon des mesures de PL à température pièce déjà faites dans la littérature [17], des mesures en fonction de la température ont été réalisées avec un laser bleu continu à 405 nm de Thorlabs ayant une puissance maximale 4 mW. Afin d'éviter la dégradation des échantillons, les mesures furent prises avec une intensité de moins de 1 mW.

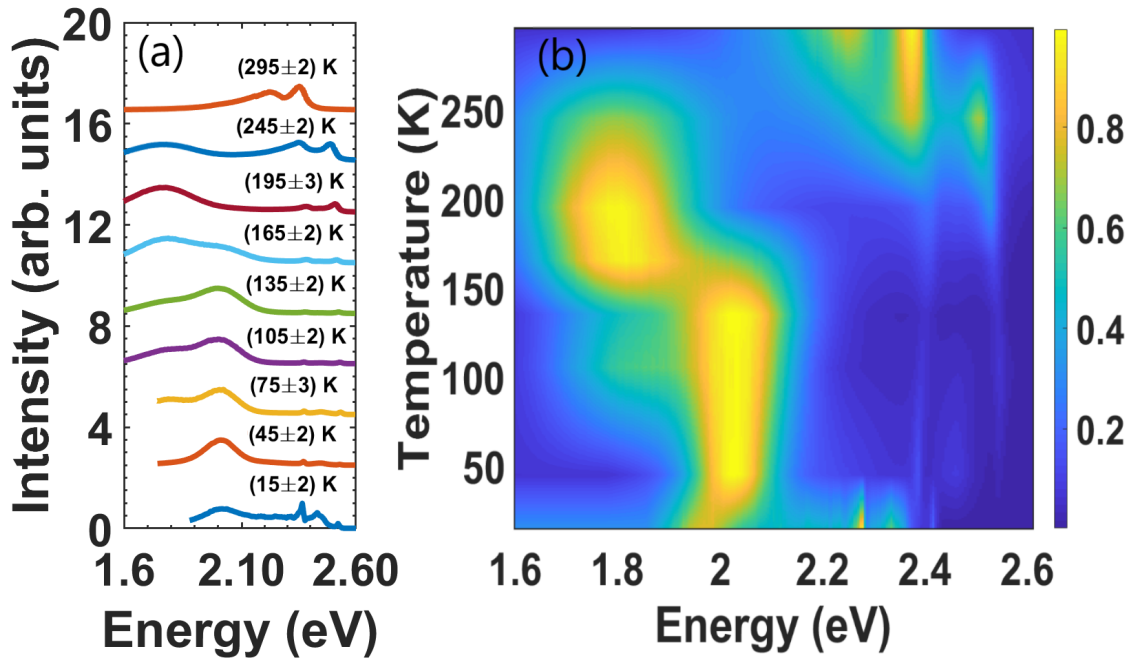


FIGURE II.1 Photoluminescence (PL) en fonction de la température pour les monocristaux de  $(\text{NBT})_2\text{PbI}_4$ . (a) Dépendance en température de la photoluminescence (PL). (b) Représentation 2D de la photoluminescence (PL) en fonction de la température. La couleur représente l'intensité.

En observant la figure II.1, on voit plusieurs pics qui évoluent en fonction de la température. Cependant, par manque de données et d'informations, les résultats de la photoluminescence en fonction de la température ne sont pas très concluants. Le changement en énergie des pics est clairement dû au changement de température. Toutefois, la forme du spectre à 15 K et le changement abrupte en énergie à 295 K n'est pas encore tout à fait expliqué. De plus, les pics à plus haute énergie disparaissent après 15K et réapparaissent graduellement, ce qui n'est pas explicable avec les mesures Raman précédentes. Afin de s'assurer de la validité de ces mesures, il faut vérifier leur reproductibilité en les répétant sur des échantillons similaires.